

**CO₂ Laser induzierte
Kettenreaktion
von CF₃ I mit C₂ F₄**

Mengxiong Gong

Disbui. München

1989





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0055

**C₀ Laser induzierte
Kettenreaktion
von CF₃I mit C₂F₄**

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Mengxiong Gong
aus V.R.China

Referent: Prof.Dr. K.L.Kompa
Koreferent: Prof.Dr. H.Nöth

Tag der Einreichung: 17.1.1989
Tag der mündlichen Prüfung: 16.2.1989

München 1989

Dr. Peter Hübner
Kunststofftechnik
an der Universität
München

Dr. Hübner

1984

Verfahren zur Herstellung von
Kunststoff-Formteilen
aus
Granulat

Dr. Hübner
1984

Dr. Hübner
1984

Dr. Hübner
1984

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstr. 15, Tel. 288663

ABSTRACT

An example of a TEA CO₂ laser induced chain reaction, the telomerisation of CF₃I with C₂F₄ (or C₂H₄) was investigated.

Because photons are expensive, laser chemistry is promising only in the following two cases : either produce valuable substances or reach high quantum yields. Good quantum yield is expected in photochemical chain reactions. The generation of radicals with a CO₂ laser can initiate such a chain reaction. The insertion of one or more C₂F₄ into CF₃-I (telomerisation) is an exothermic chain reaction. The chain propagation here consists of the growth steps (addition of C₂F₄ to the radicals) and the chain transfer (transfer of I from CF₃I to CF₃(CF₂)_n·). But there are special problems with multiphoton dissociation as compared with one photon dissociation in the UV range.

In general the chain length and the quantum yield connected with it is inversely proportional to the concentration of radicals (namely the termination on 2 order). Small concentration of radicals in principle can be reached with low pressure of CF₃I, but in this case the chain transfer isn't effective enough. There is a conflict between good quantum yield and selectivity (the ratio of the desired products to the converted reactants) under low pressure (with multiphoton dissociation). At high pressure the CF₃ radicals are released only with delay. So the instantaneous radical concentration is smaller and the chain length longer. Therefore most experiments were investigated at higher pressure (up to 3.6 bar).

At high pressure cooling by thermal conductivity is slow. Cooling with thermal radiation and convection can be neglected. It is expected, that above a pressure threshold (ignition condition) the heat released per time unit from the reactions $\Delta H'$ can compensate the heat loss Q' , i.e. $\Delta H' \geq Q'$; then the reaction will be self-sustained and the quantum

yield can be unlimited.

In order to understand the ignition condition, the experiments were accompanied with computer calculation. The ignition threshold hasn't been reached in our experiments, although we can estimate this threshold on the basis of our experiments and calculation: The laser should heat the gas mixture to an initial temperature, for example, $T \geq 1000$ K at a total pressure $P_t \geq 900$ mbar with $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1/2$ under the condition that the penetration depth (and so the heated region) is much longer than the cell diameter. However, to heat all these molecules requires very much laser energy per cm^2 , more than a window can stand at usual pulse length. A longer pulse (e.g. 1 ms length) would circumvent this difficulty. In our experiments unfortunately the penetration depth was limited.

In the case, where the radius R_0 of the cell is much bigger than the radius R_1 of the laser spot, the cooling by adiabatic expansion should be considered. If $R_0 = 2R_1$, $P_t = 1$ bar, the cooling by adiabatic expansion is 2 orders of magnitude faster than by thermal conduction.

The distribution of products were measured and interpreted by a suitable mechanism. The variation of the chain transfer coefficient with increasing size of radical can be explained by the field effect by the end group CF_3 of the $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n$ radicals. The optimum condition for both the quantum yield and selectivity were in the range: $T = 1000 - 1100$ K, $P_t = 3 - 3.6$ bar with $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1/2$. Under these conditions the quantum yield reached about 0.3 and the proportion of the telomers $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ to the converted reactants 60% - 80%, i.e. only 4 - 5 CO_2 photons were needed to produce one $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ molecule; the previous best quantum yields were only $10^{-3} - 10^{-2}$, i.e. to make one produkt molecule required 100-1000 CO_2 photons or more. The quantum yield was increased by two orders of magnitude in our experiments.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragestellungen aus dem Bereich der laserinduzierten Kettenreaktion, speziell Telomerisation.

Da Photonen teuer sind, ist Laserchemie nur in folgenden zwei Fällen vielversprechend: entweder man erzeugt wertvolle Produkte oder man erreicht hohe Quantenausbeute. Gute Quantenausbeute wird bei photochemischen Kettenreaktionen erwartet. Durch Radikalerzeugung mit CO_2 -Laser kann man eine solche Kettenreaktion auslösen. Als ein Beispiel wurden die Telomerisation von CF_3I mit C_2F_4 (oder C_2H_4) durch Experimente und Rechnungen untersucht. Die Einschlebung von einem oder mehr C_2F_4 in $\text{CF}_3\text{-I}$ ist eine exotherme Kettenreaktion. Die Kettenfortpflanzung besteht hier aus den Wachstumsschritten (Anlagerung von C_2F_4 an die Radikale) und der Kettenübertragung (Übertragung von I von CF_3I auf $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\cdot$). Aber es gibt spezielle Probleme bei Vielphotonendissoziation im Vergleich mit Einphotonendissoziation im UV-Bereich.

Im allgemeinen ist die Kettenlänge und damit verbundene Quantenausbeute umgekehrt proportional zu Radikalkonzentration (nämlich bei Abbruchreaktionen 2. Ordnung). Kleine Konzentration der Radikale kann im Prinzip bei niedrigem Druck von CF_3I erreicht werden. In diesem Fall wäre aber die Kettenübertragung nicht wirksam genug. Hier gibt es einen Konflikt zwischen guter Quantenausbeute und Selektivität (das Verhältnis der gewünschten Produkte zu den umgesetzten Reagenzien) bei niedrigem Druck. Bei höherem Druck entstehen CF_3 -Radikale über thermische Reaktion langsamer, sie können laufend mit C_2F_4 reagieren, so daß ihre Konzentration nie sehr groß wird. Die Kettenlänge wird länger. Deshalb wurden die meisten Experimente bei höherem Druck (bis zu 3.6 bar) durchgeführt.

Bei höherem Druck ist die Abkühlung durch Wärmeleitung langsam. Die Abkühlung durch thermische Strahlung und Konvektion kann vernachlässigt werden. Die Reaktionswärme ist ebenfalls für Reaktion nutzbar. Es ist zu erwarten, daß oberhalb einer Druckschwelle die von der Reaktion (pro Zeiteinheit) freigesetzte Wärme $\Delta H'$ den Wärmeverlust Q' kompensieren kann, d.h. $\Delta H' \geq Q'$. In diesem Fall wird die Reaktion nach Zündung durch den CO_2 -Laser von selbst weiter laufen, und die Quantenausbeute kann beliebig hoch werden. Um die Zündbedingungen zu verstehen, wurden die Experimente durch Computerrechnungen begleitet.

In unseren Experimenten wurde diese Zündschwelle leider nicht erreicht. Wir können aber auf Grund unserer Experimente und Rechnungen diese Schwelle abschätzen: Der Laser sollte das Gasgemisch auf eine Anfangstemperatur z.B. $T \geq 1000 \text{ K}$ bei einem Gesamtdruck $P_t \geq 900 \text{ mbar}$ und bei $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1/2$ aufheizen, vorausgesetzt die Eindringtiefe ist groß genug, d.h. die Temperatur in der Zelle ist überall etwa gleich groß. Um aber alle diese Moleküle aufzuheizen, braucht man sehr viel Laserenergie pro cm^2 , mehr als ein Fenster bei gewöhnlichen Pulslängen aushält. Ein längerer Puls (z.B. 1 ms lang) könnte diese Schwierigkeit umgehen. Leider war in unseren Experimenten die Eindringtiefe bei hohem Druck nur klein.

In dem Fall, bei dem der Radius R_z der Zelle viel größer als der Radius des Laserfleckes R_L ist, muß die Abkühlung durch adiabatische Ausdehnung berücksichtigt werden. Bei $R_z = 2R_L$ ist die Abkühlung durch adiabatische Ausdehnung zwei Größenordnungen schneller als die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Wärmeleitung.

Außerdem wurde die Produktverteilung gemessen und mit einem geeigneten Mechanismus gedeutet. Die Variation der Kettenübertragungskoeffizienten mit zunehmender Größe des Radikals

kann von dem Feldeffekt der CF_3 -Endgruppe in den $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-Radikalen}$ erklärt werden. Die optimalen Bedingungen für Quantenausbeute und Produktverteilung liegen in dem Bereich $T = 1000 - 1100 \text{ K}$; $P_e = 3 - 3.6 \text{ bar}$ bei $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1/2$. Bei diesen Bedingungen erreichte die Quantenausbeute etwa 0.3, das Verhältnis der Telomeren $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ zum umgesetzten CF_3I 60% - 80%, d.h. man braucht nur 4 - 5 CO_2 Photonen zur Produktion von einem $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ Molekül. Dagegen war bei den früheren Experimenten die beste Quantenausbeute nur $10^{-2} - 10^{-3}$, d.h. um ein Produktmolekül zu erzeugen, braucht man mindestens 100-1000 CO_2 -Photonen. Die Quantenausbeute wurde in unseren Experimenten um zwei Größenordnungen erhöht.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	4
Anhang zum Kapitel 1.	6
2. EXPERIMENTELLER AUFBAU	9
2.1 Überblick	9
2.2 TEA-CO ₂ -Laser	10
2.3 Messungen der Druckänderung in Abhängigkeit von der Zeit	11
2.4 Analyse der Reagenzien und der Produkte	13
3. VERSUCH DER TELOMERISATION VON CF ₃ I MIT C ₂ H ₄	20
4. TELOMERISATION VON CF ₃ I MIT C ₂ F ₄ UND IHR MECHANISMUS	23
4.1 Der angenommene Mechanismus	23
4.2 Vergleich zwischen den gerechneten und experimentel- len Ergebnissen für die Produktverteilung	29
5. RECHNUNGEN DES WÄRMEVERLUSTS UND DER REAKTIONSENTHALPIE	31
5.1 Rechnungen des Wärmeverlusts Q'	31
5.1.A Wärmeverlust durch thermische Strahlung	31
5.1.B Wärmeverlust durch Konvektion	32

5.1 C Wärmeverlust durch Wärmeleitung	34
5.2 Rechnungen der pro Zeiteinheit freigesetzten Reaktionswärme $\Delta H'$	39
5.3 Konkurrenz zwischen $\Delta H'$ und Q'	43
5.3.A Druckabhängigkeit von $\Delta H'$ und Q'	43
5.3.B Abhängigkeit von $\Delta H'$ und Q' vom Verhältnis [CF ₃ I] zu [C ₂ F ₄]	45
5.3.C Vergleich von $\Delta H'$ mit Q' bei verschiedenen Gesamt- drücken und Temperaturen nach Rechnungen	46
5.3.D Vergleich von experimentellen $\Delta H'$ und Q' bei ver- schiedenem Gesamtdrücken und Temperaturen	48
5.3.E Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Gesamtdruck und vom Verhältnis $\Delta H'/Q'$	50
5.3.F Effekt der adiabatische Ausdehnung	53
Anhang zum Kapitel 5.	57
 6. VERTEILUNGEN DER GEWÜNSCHTEN PRODUKTE CF ₃ (CF ₂) _n I	59
6.1 Abhängigkeit der gewünschten Produkte vom Gesamt- druck und Temperatur	59
6.2 Verteilungen der gewünschten Produkte nach Mol- masse (Polymerisationsgrad)	62
6.3 Feld-Effekt	64
 7. VERHÄLTNISSE BEI NIEDRIGEN DRÜCKEN	68
7.1 Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Produkt- verteilung von Laserenergiedichte und Verhältnis [CF ₃ I] zu [C ₂ F ₄]	68

7.2 Konkurrenz zwischen Telomerisation und Dimerisation bei (fast stoßfreier) Vielphotonendissoziation..	73
--	----

8. AUSBLICK	80
-------------------	----

Literaturverzeichnis	82
----------------------------	----

Veröffentlichungen und Vorträge, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.	85
---	----

Danksagung	86
------------------	----

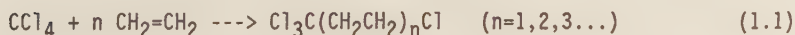
1. EINLEITUNG

Da Laserphotonen teuer sind, ist Laserchemie nur in folgenden zwei Fällen vielversprechend: Entweder man erzeugt wertvolle Produkte (z.B. Vitamin D [1], chemische Abscheidung auf Oberflächen [2], Isotopentrennung[3]) oder man strebt nach hohen Quantenausbeuten, d.h. nach viel Produkt für wenige Photonen.

Gute Quantenausbeute wird in photochemischen Kettenreaktionen erwartet. Sie ist umso größer, je länger die kinetische Kettenlänge ist. Im allgemeinen (siehe Anhang zu diesem Kapitel) sind die Kettenlänge und damit verbundene Quantenausbeute proportional zu $[R\cdot]^{-1}$ (nämlich bei Abbruchreaktionen zweiter Ordnung), $[R\cdot]$ ist die Radikalkonzentration. Die Kettenlänge läßt sich verlängern, wenn man die Radikalkonzentration klein hält, d.h. wenn man die Photonen auf möglichst großes Volumen verteilt. Das gelingt in eleganter Weise durch Bestrahlung mit UV-Laser im schwach absorbierenden Ausläufer von Absorptionsspektren, wo die Eindringtiefe der Photonen sehr groß ist. Beispiele sind Herstellung von Vinylchlorid[4] und Keten[5].

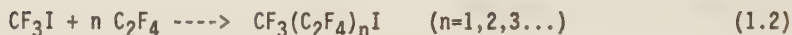
Radikalerzeugung mit einem CO_2 -Laser ist eine Möglichkeit für gute Quantenausbeute. (Wegen spezieller Probleme bei Vielphotonendissoziationen im Vergleich zu Einphotonen-Dissoziation im UV Bereich siehe unten). Um die damit verbundenen Probleme näher zu untersuchen, haben wir die Telomerisation von CF_3I mit C_2F_4 oder C_2H_4 mit einem gepulsten CO_2 -Laser ausgelöst.

Telomerisation ist eine endgruppendominierte Polymerisation (griechisch telos = Ende), d.h. die Molekülmassen der Produkte sind in Regel klein (<5000). Trotzdem können die kinetischen Kettenlängen groß sein, weil das I-Atom von CF_3I auf ein intermediäres Radikal übertragen werden kann. Solche "Kettenübertragungen" sind typisch für Telomerisation. Das klassische Beispiel ist die Reaktion von Ethylen mit Tetrachlormethan[6]



Das Halogenid (hier CCl_4) nennt man auch Telogen, das Olefin Monomer und das Produkt $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ sind Telomer. Nach verschiedenen n heißen die einzelnen Telomeren 1:1 -Addukt, 2:1 -Addukt und so weiter.

In unserem Fall ist die Bruttoreaktion



Das ist eine radikalische Kettenreaktion. Die Ketten startet durch Dissoziation von CF_3I (thermisch oder durch Vielphotonenabsorption).

Eine ähnliche Reaktion mit CF_3Br statt CF_3I wurde von Bagratashvili und Mitarbeitern^[7] mit CO_2 -Laser untersucht. Diese Experimente wurden nur bei niederem Druck (1.3 mbar CF_3Br + 67 mbar C_2F_4) durchgeführt. Dabei bleibt die Energie weitgehend auf CF_3Br konzentriert und das Molekül dissoziiert durch Vielphotonenabsorption. Hier ergibt sich einen Konflikt: Die IR-Vielphotonendissoziation hat gute Quantenausbeute nur bei Intensitäten, die das Ausgangsmolekül sehr weitgehend (>10%) dissoziieren. Andererseits führen hohe Radikalkonzentrationen (wegen Rekombination) zu kurzen Kettenlängen. Kleine Radikalkonzentrationen könnten im Prinzip auch durch niedrige Drücke von CF_3I erreicht werden. In diesem Fall wäre aber die Kettenübertragung nicht wirksam genug. Deshalb erwartet man keine gute Quantenausbeute bei niedrigem Druck.

Einen Ausweg gibt es bei höherem Druck: Der Primärschritt ist dann thermisch wegen der Vorherrschaft der Stöße. Die Radikale $\text{R}^\cdot$ entstehen über thermische Reaktionen langsamer, d.h. auch noch nach Ende des Laserpulses; sie können laufend mit C_2F_4 reagieren, so daß ihre Konzentration nie sehr groß wird. Die Quantenausbeute kann durchaus groß sein, solange Verluste durch Wärmeleitung klein sind.

Die Abkühlung durch Wärmeleitung ist bei hohem Druck langsamer. Die Reaktionswärme ist ebenfalls für die Reaktion nutzbar. (Die Reaktion ist exotherm). Sie wird bei hohem Druck schneller freigesetzt. Es ist zu erwarten, daß oberhalb einer Druckschwelle die von der Reaktion

(pro Zeiteinheit) freigesetzte Wärme $\Delta H'$ den Wärmeverlust Q' kompensieren kann, das heißt, $\Delta H' \geq Q'$. In diesem Fall wird die Reaktion nach Zündung durch CO_2 -Laser von selbst weiter laufen, und die Quantenausbeute kann beliebig hoch werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Bedingungen zu suchen, bei der CO_2 -Laser-induzierte Kettenreaktionen die Zündschwelle erreichen oder ihr nahe kommen.

Wegen der erwarteten hohen Quantenausbeuten ist die Frage nach Vorteilen des Laserverfahrens gegenüber konventionellen Methoden zunächst zweitrangig. Schon geringe Unterschiede können den Ausschlag geben. Denkbare Vorteile sind, daß die Wand bei der Reaktion kalt bleibt (Vermeidung von Korrosion), oder eine andere Produktverteilung.

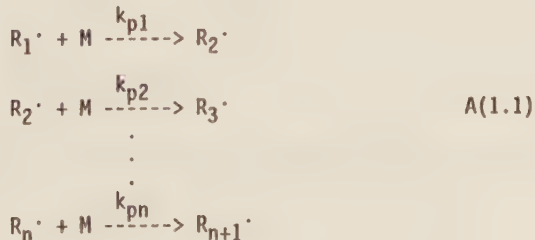
Anhang zum Kapitel 1.

Vereinfachte kinetische Gleichungen für Radikalische Polymerisation:

Start



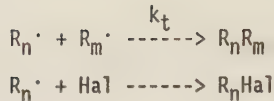
Fortpflanzung



Übertragung



Abbruch (Rekombination)



Für Vereinfachung werden einige Annahmen gemacht:

$$1) \quad -d[M]/dt = \sum_n k_{pn}[R_n \cdot][M] \quad A(1.2)$$

Hier ist $-d[M]/dt$ die Geschwindigkeit für Verbrauch von Monomer M.

2) Die Geschwindigkeitskonstante für Fortpflanzung und für Abbruch sind unabhängig von Länge der Molekülkette, d.h.

$$\begin{aligned} k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn} = k_p \\ k_{t1} = k_{t2} = \dots = k_{tn} = k_t \end{aligned} \quad A(1.3)$$

3) Stationäre Konzentrationen für Radikale.

Unter diesen Annahmen erhält man

$$w_0 [R_1 Hal] = k_t [R \cdot]^2 + k_p [R_n \cdot][M] \quad A(1.4)$$

Hier ist $[R \cdot] = \sum_n [R_n \cdot]$.

Wegen kleiner $[R_n \cdot]$ für großes n kann der zweite Term in A(1.4) vernachlässigt werden, dann

$$w_0 [R_1 Hal] = k_t [R \cdot]^2 \quad A(1.5)$$

$$[R \cdot] = (w_0 [R_1 Hal] / k_t)^{1/2} \quad A(1.6)$$

Die Gesamtgeschwindigkeit für Polymerisation ist nach A(1.2)

$$-d[M]/dt = k_p [M][R \cdot] \quad A(1.7)$$

Man definiert die kinetische Kettenlänge ν als die mittlere Zahl der verbrauchten Monomermoleküle pro Startschnitt:

$$\begin{aligned} \nu &= - \frac{d[M]}{dt} \cdot \frac{1}{w_0[R_1Hal]} = \frac{k_p[M][R^\cdot]}{k_t[R^\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[R^\cdot]} \\ &= \frac{k_p[M]}{(k_t w_0 [R_1Hal])^{1/2}} \end{aligned} \quad A(1.8)$$

Offenbar ist ν proportional zu (Startgeschwindigkeit) $^{-1/2}$ und zu $[R^\cdot]^{-1}$.

2. EXPERIMENTELLER AUFBAU

2.1 Überblick

Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über den Aufbau. Die Apparaturen bestanden im wesentlichen aus drei Hauptkomponenten: der Laser und Reaktor, das Meßsystem und das Analysesystem.

Ein TEA-CO₂-Laser wurde benutzt, um die Kettenreaktion auszulösen. Die Reaktionen waren die Zelle mit verschiedenen Formen und aus verschiedenen Materialien.

In ersten Experimenten wurde eine größere Zelle (Länge 10 cm, Durchmesser 3,4 cm) benutzt. Dabei fanden wir Anhaltspunkte, daß der Wärmeverlust viel schneller war als erwartet. Deshalb haben wir in den

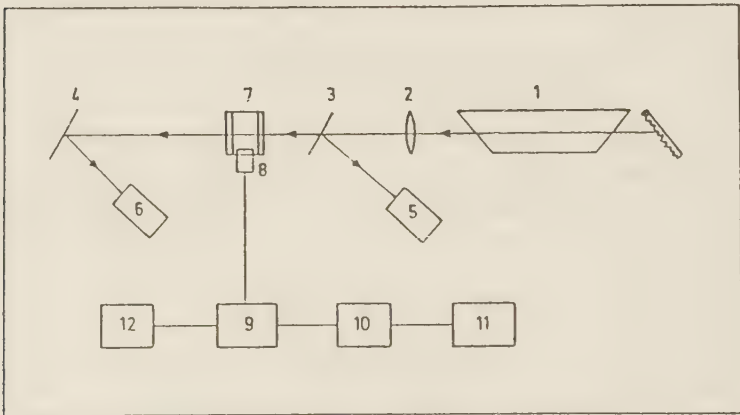


Abb.2.1 Experimentelle Anordnung für die Messung der Druckänderung in Abhängigkeit von der Zeit

- | | | |
|-------------------------------|----------------------|-------------------|
| 1. TEA-CO ₂ -Laser | 2. NaCl-Linse | 3,4. NaCl-Scheibe |
| 5,6. Energie-Messer | 7. Zelle | 8. piezoresistive |
| 9. Vorverstärker | 10. Oszilloskop | Drucksonde |
| 11. Y-t Schreiber | 12. Millivolt-Messer | |

folgenden Experimenten die Temperatur indirekt als Funktion der Zeit gemessen. Sehr einfach gelingt das durch Messung des Drucks, vorausgesetzt die Temperatur in der Zelle ist überall etwa gleich groß. Wir benutzten deshalb eine kleine Zelle (Länge 1 cm, Durchmesser 1,6 cm), die durch den Laser voll ausgeleuchtet wurde, zusammen mit einer piezoresistiven Drucksonde.

IR-Spektrometer, Gaschromatograph und Massenspektrometer wurden für die Analyse von Reagenzien und Produkten benutzt.

2.2 TEA-CO₂-Laser

Der TEA-CO₂-Laser (Transverse Excitation at Atmospheric Pressure) ist ein gepulster Laser. Stickstoff N₂, Kohlendioxid CO₂ und He sind die Lasergase. Die N₂-Moleküle werden durch Entladung bei geeignetem E/ρ (E ist die Stärke des Elektrischen Feldes, ρ die Gasdichte) angeregt. Beinahe resonante Stoßübertragung von N₂ ($v = 1$) auf CO₂ besetzt das obere Laserniveau (Schwingungszustand 00⁰1 von CO₂). Des untere Laserniveau (Schwingungszustand 10⁰0 bzw. 02⁰0 vom CO₂ Molekül) wird durch Stöße mit He wirkungsvoll entleert, was zur Besetzungsumkehr von CO₂ beiträgt. Die Übergänge von den Schwingungszuständen 00⁰1 nach 10⁰0 oder 02⁰0 von CO₂ erzeugt die Laserbanden 10,6 μm oder 9,6 μm . Die Pulsenergie des Lasers hängt im wesentlichen von den Drücken und dem Verhältnis der Lasergase ab.

Der in unseren Experimenten angewendete TEA-CO₂-Laser wurde vom Max-Planck-Institut für Quantenoptik selbst aufgebaut. In den Experimenten wurden verwendet: Pulsenergie 2 bis 7 Joule; Pulslänge 100 ns mit 3 μs Schwanz; Laserlinien abstimbar, 9P28, 9P40 wurden oft benutzt.

2.3 Messungen der Druckänderung in Abhängigkeit von der Zeit

Die Druckänderung in Abhängigkeit von der Zeit wurde mit einer piezo-resistiven Drucksonde gemessen. Eine Drucksonde von Kistler mit Meßbereich 0 -- 1 bar Absolutdruck wurde benutzt. Sechs Zellen mit verschiedenen Formen wurden in verschiedenen Fällen benutzt:

Tab.2.1 Die Geometrie der benutzten Zellen

Zelle	A	B	C	D	E	F
Länge /cm	1	1	1	2	10	10
Radius /mm	8	4	17	8	8	17

Die Zellen haben zylindrische Form und hat zwei KCl-Fenster an beiden Enden. Die Wände von Zellen A, B, C und D waren aus Edelstahl und der Zellen E, F aus Glas. Die Energie des eintretenden und durchgelassenen Strahles wurden nach der Auskopplung durch zwei NaCl-Strahlteiler gemessen. Die Gase wurden mit Laserlinien 9P28 oder 9P40 bestrahlt. Das absorbierende Molekül ist CF_3I . Der Gesamtdruck war im Bereich von 60 mbar bis 650 mbar (In den Fällen ohne Drucksonde wurde der Druck von 0.75 mbar bis 3.6 bar erweitert). Die Bestrahlung mit 9P28 und 9P40 unterscheidet sich nur durch den Absorptionsquerschnitt.

Das Signal aus der Drucksonde wurde nach Vorverstärkung in einem digitalen Oszillograph gespeichert und von dort auf einem Y-t-Schreiber ausgegeben. Die in Abb. 2.2 gezeigte Kurve ist ein typisches experimentelles Ergebnis mit Zelle A. Die Abszisse und die Ordinate stellen die Zeit t und die Druckänderung P dar. P_t ist der Gesamtdruck. Die wellenartigen Formen sind vermutlich auf unidentifizierte mechanische Schwingungen zurückzuführen, die die Auswertung nicht beeinträchtigen. Der Zeitpunkt $t = 0$ entspricht der Auslösung des Laserpulses. P bei $t = 0$ kann durch Extrapolation erhalten werden.

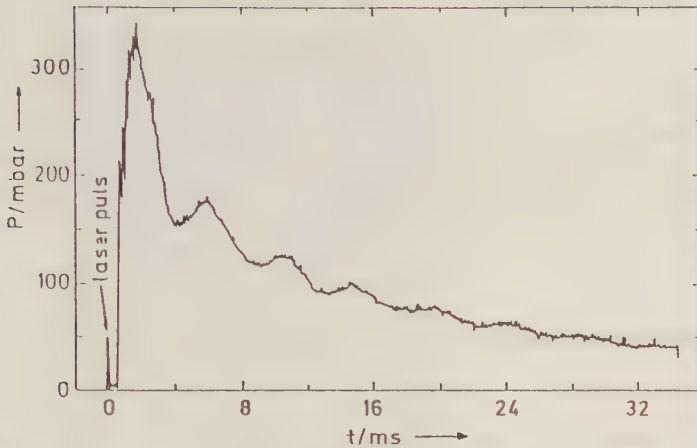


Abb.2.2 Typisches Bild für Druckänderung in Abhängigkeit von der Zeit.
(Zelle A, $P_t = 242$ mbar, $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 0.5$)

Die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit wurde aus $P(t)$ abgeleitet: Der (über die Zelle konstante) Druck P ist nach dem allgemeinen Gasgesetz

$$P = nK_B T \quad (2.1)$$

wobei die Dichte n und die Temperatur T über die Zelle variieren. K_B ist die Boltzmannsche Konstante. Andererseits bleibt die Molekülzahl im Zellvolumen V konstant:

$$\int n_0 V = \int n \, dV = P \int (K_B T)^{-1} \, dV \quad (2.2)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} P/P_0 &= T_0^{-1} V / \langle 1/T \rangle \\ &= T_0^{-1} \pi R^2 / 2\pi \int T^{-1} r dr \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hier sind P_0 , T_0 und n_0 die Werte bei $t = 0$. Aus der Messung von $P(t)$ kann nach (2.3) der zeitliche Temperaturverlauf $T(t)$ überprüft werden, der sich aus Wärmeleitungsrechnungen (mit Variation der Parameter) ergibt.

2.4 Analyse der Reagenzien und der Produkte

Die IR-Spektren vor und nach Bestrahlung wurden mit einem Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer Modell 325 aufgenommen. Dadurch wurde der im Gasverteilungssystem gemessene Druck überprüft und die Änderungen wegen der Reaktion festgestellt. Die gaschromatographisch-massenspektroskopische Analyse wurde durch das Modell 5970 von Hewlett-Packard durchgeführt.

Die CF_3I -Probe war von Kali-Chemie, die Reinheit war über 98%. Das C_2F_4 wurde durch Pyrolyse von PTFE erzeugt^[8]. Es enthielt 10 % Verunreinigungen, im wesentlichen C_3F_6 und cyclo- C_4F_8 . Die Beiträge der Verunreinigungen wurden von den Ergebnissen abgerechnet. Wo nichts anderes angegeben, war das Verhältnis der Teildrucke von CF_3I und C_2F_4 0.5.

Typische IR-Spektren vor and nach der Bestrahlung sind in Abb. 2.3 (a) und (b) und Abb. 2.4 (a) und (b) gezeigt. Sie entsprechen höherem bzw. niedrigerem Druck. Die wichtigere Banden und ihre Zuordnung zeigt Tab.2.2.

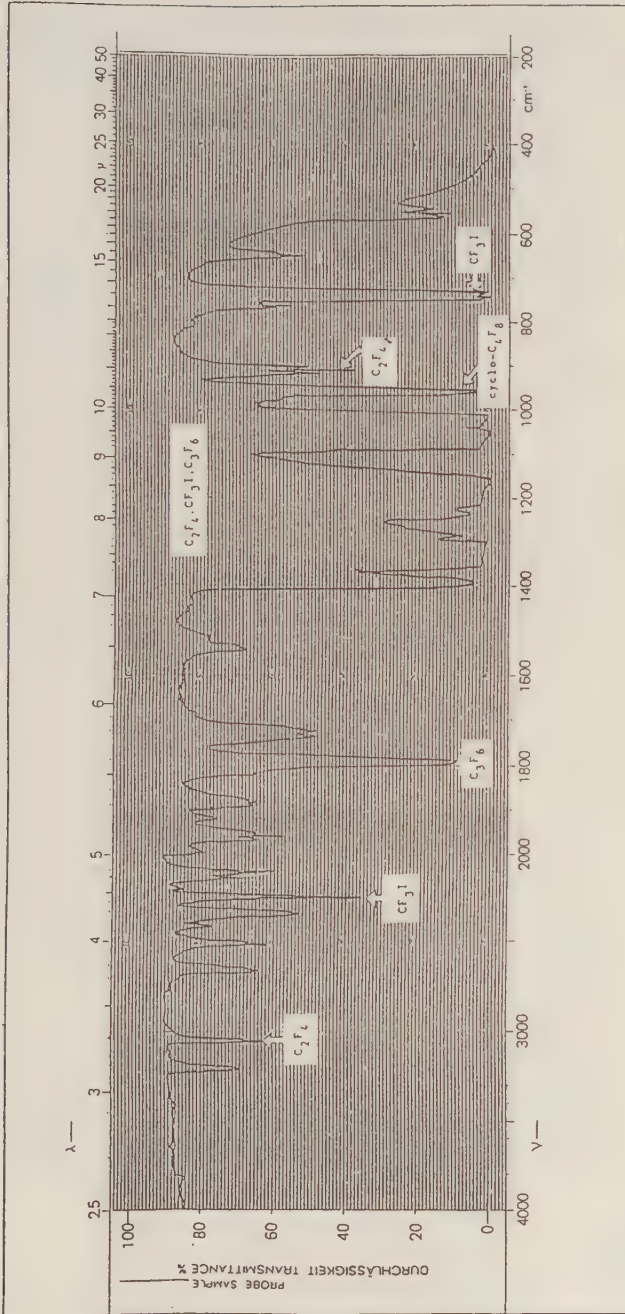


Abb. 2.3(a)

Typische IR-spektren bei höherem Druck: $\text{P}(\text{CF}_3\text{I}) \approx 800 \text{ mbar}$, $\text{P}(\text{C}_2\text{F}_4) \approx 1550 \text{ mbar}$. C_2F_6 und $\text{cyclo-C}_4\text{F}_8$ sind Verunreinigungen. Vor der Bestrahlung.

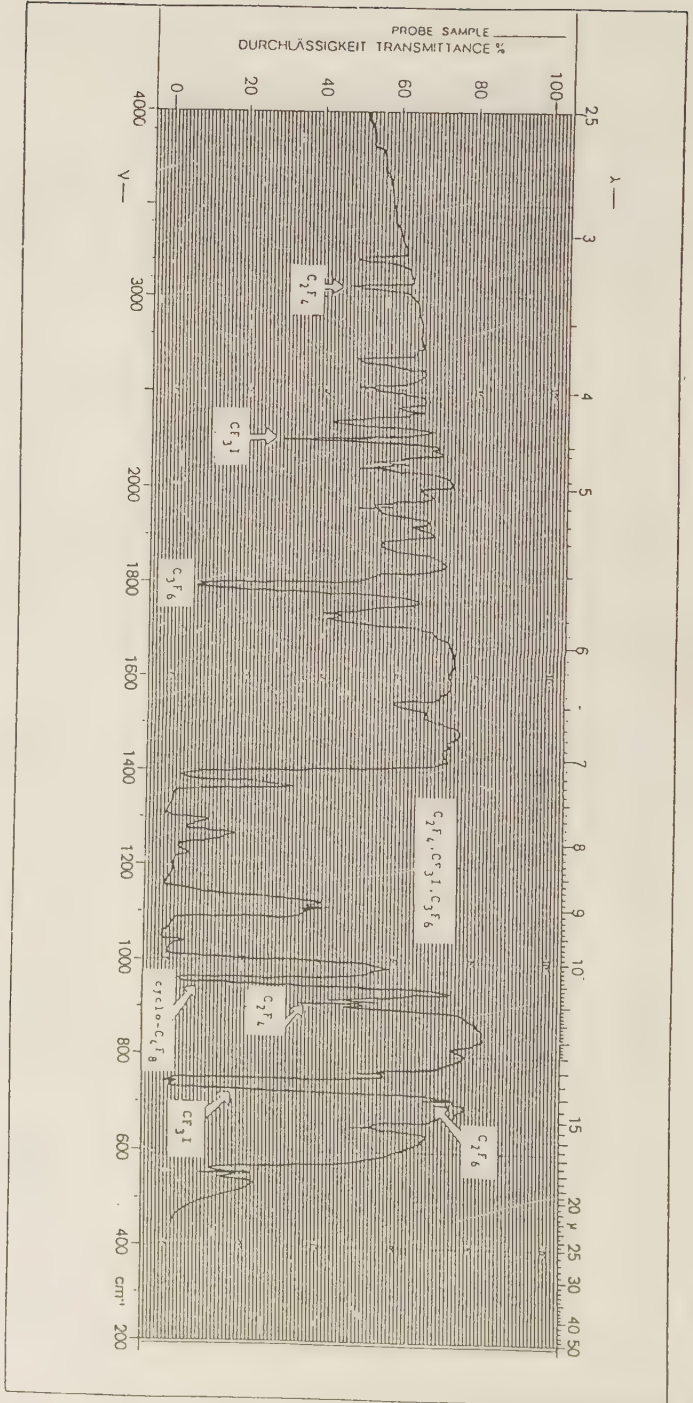


Abb. 2.3(b)

Typische IR-Spektren bei höherem Druck: $P(CF_3I) = 800$ mbar, $P(C_2F_4) = 1550$ mbar. C_2F_6 und cyclo- C_4F_8 sind Verunreinigungen. Nach der Bestrahlung mit 9P40 (nur 1 Schuß).

Tab.2.2 Die wichtigeren Schwingungen und ihre Zuordnung

Wellenzahl (cm^{-1})	Schwingung	Art	Lit.
1080	$\text{CF}_3\text{I: } \nu_1$	ν_1 : CF_3 symmetrische Streckschwingung	[9]
742	$\text{CF}_3\text{I: } \nu_2$	ν_2 : CF_3 symmetrische Deformation	
1187	$\text{CF}_3\text{I: } \nu_4$	ν_3 : CI-Streckschwingung	
2250	$\text{CF}_3\text{I: } \nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	ν_4 : entartete CF_3 -Streckschwingung	
3058	$\text{C}_2\text{F}_4: \nu_1 + \nu_{11}$	ν_1 : C-C Streckschwingung	[10]
1337	$\text{C}_2\text{F}_4: \nu_9$	ν_9 : CF_2 antisymmetrische Streckschwingung	
1186	$\text{C}_2\text{F}_4: \nu_{11}$	ν_{11} : CF_2 symmetrische Streckschwingung	

C_2F_4 hat zwar bei 1337 cm^{-1} eine starke Bande, die aber leider mit der entsprechenden der Verunreinigung C_3F_6 überlappt. Außerdem hat C_2F_4 bei 1186 cm^{-1} noch eine starke Bande, CF_3I hat bei 1080 cm^{-1} und 1187 cm^{-1} auch zwei starke Banden, aber wegen der Überlappung der drei Banden miteinander ist es sehr schwierig, daraus CF_3I und C_2F_4 einzeln zu bestimmen. Die neuen Banden (nach Laserbestrahlung) bei 775 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} (nur bei niedrigem Druck) und in 710 cm^{-1} wurden als C_3F_6 bzw. C_2F_6 identifiziert. Die nur nach Bestrahlung auftretende IR-Absorption bei 810 cm^{-1} wurde als Produkt $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ erkannt. Wegen entweder zu geringer Substanzmenge oder Überlappung der Banden miteinander erschienen keine anderen Produkte in den IR-Spektren.

Die Abb.2.5(a) und (b) zeigen typische Ergebnisse von GC-MS-Analysen, die unter folgenden Bedingungen durchgeführt wurden:

Art der Säule: Vernetztes 5-prozentiges Phenyl-Methyl-Silicone

Länge 25m, Durchmesser 0.2mm, Filmdicke 0.33 μ m

Vordruck: 4.2 bar

Temperatur-Programm: Es wurden drei verschiedene Programme verwendet.

(1) T = Raumtemperatur

(2) Anstieg mit 15 °C/min von 35 °C bis 185 °C.

(3) T (t = 0-2 min.) = -80 °C (Trockeneis-Aceton-Bad), dann Anstieg auf Normaltemperatur durch Kontakt mit Raumluft.

Von Anfang des dritten Programmes bis 2 Minuten blieb die Temperatur der Säule konstant T = -80 °C, damit C₂F₄, C₂F₆ und CF₃I getrennt werden konnten. Danach stieg die Temperatur allmählich bis zu Raumtemperatur. Bei diesen Zeiten konnten die nur in Spurenmengen vorhandenen Produkte gemessen und in Spektren identifiziert werden. Die Luftspitze wurde durch verzögertes Einschalten des Massenspektrometers vermieden.

Abb. 2.5(a) unten (nach Temperaturprogramm 3) zeigt das Gaschromatogramm, d.h. die Mengen der nacheinander ins Massenspektrometer eintretenden Proben; darüber das zeitlich gemittelte Massenspektrum, d.h. die Ionenhäufigkeit gegen die Massenzahl aufgetragen.

Abb. 2.5(b) oben (nach Temperaturprogramm 1) zeigt die Massenspektren einer ausgewählten Spitze (hier bei t = 2.028 min.), die einer bestimmten Substanz entspricht.

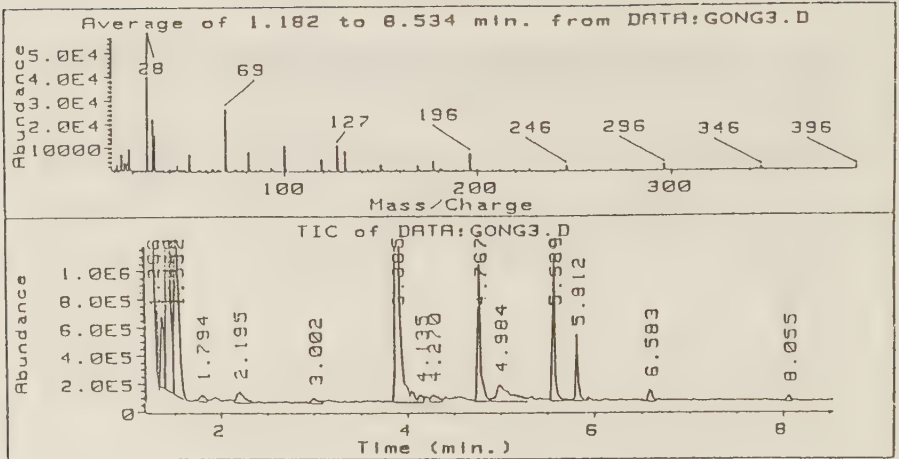


Abb.2.5(a) Typisches Ergebnis nach GC-MS-Messung; oben: das zeitlich gemittelte Massenspektrum; unten: Gaschromatogramm .

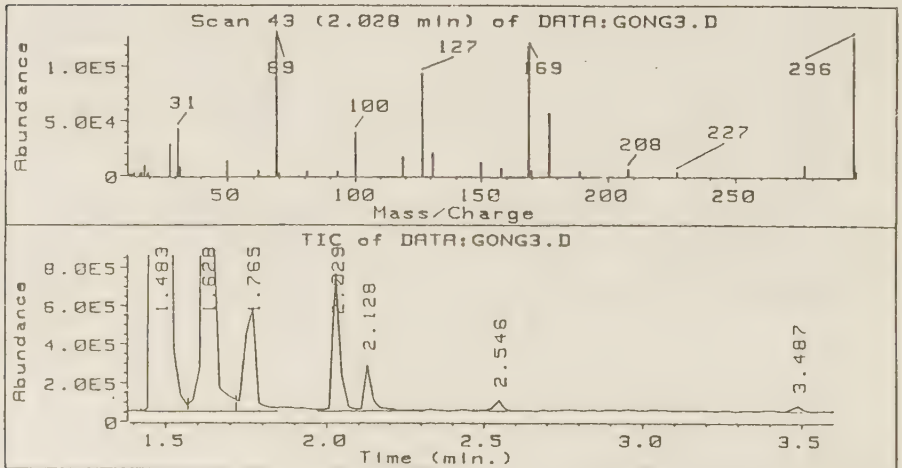


Abb.2.5(b) Typisches Ergebnis nach GC-MS-Messung; oben: Massenspektrum einer ausgewählten Spitze (hier bei $t = 2.028$ min.), die $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{I}$ entspricht; unten: Gaschromatogramm.

3. VERSUCH DER TELOMERISATION VON CF_3I MIT C_2H_4 ^[11]

Die Telomerisation von CF_3I mit C_2H_4 wurde in früheren Experimenten versucht. Die Ergebnisse zeigten, daß einige Produkte (hauptsächlich $\text{CF}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{I}$, $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_3$, C_2H_2 , CF_3H und C_2F_6) bei allen untersuchten TEA- CO_2 -Laser-Wellenlängen (von 9R20 bis 10P28) produziert wurden.

Für die Optimierung der Selektivität S (S = gewünschtes Produkt/ umgesetztes Reagens) und der Quantenausbeute Φ (Φ = umgesetzte Reagensmoleküle/verbrauchte Photonen) wurden die Einflüsse von Laserenergiedichte (1.0 bis 3.5 J/cm^2), Gesamtdruck (125 bis 1600 mbar), Reagensverhältnis ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{CF}_3\text{I} = 7:1$ bis $2:6$) und Laserwellenlängen (9R12 bis 10P20) untersucht. Diese Ergebnisse sind in Abb.3.1 zusammengefaßt. Dieses Bild zeigt die Tendenz, daß hohe Selektivität für $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ mit hoher Quantenausbeute unvereinbar ist.

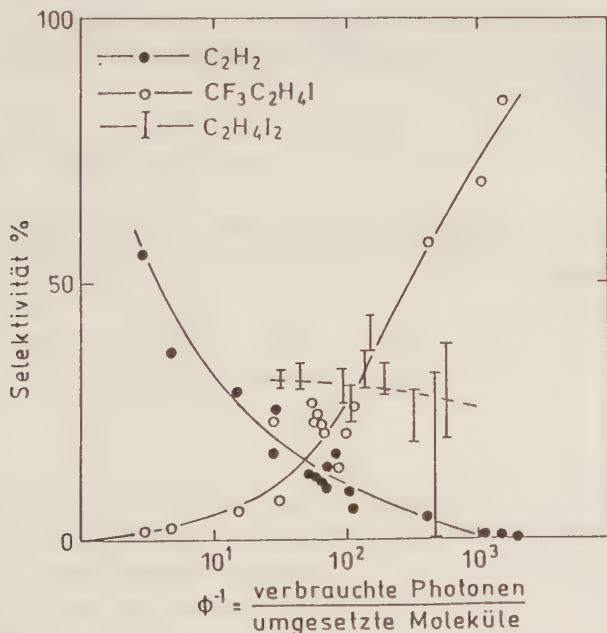


Abb.3.1 Experimentelle Ergebnisse für Telomerisation von CF_3I mit C_2H_4 : die Beziehung zwischen Selektivität und Quantenausbeute.

Die Tabelle 3.1 faßt die typischen Ergebnisse zusammen, die unter den folgenden experimentellen Bedingungen erhalten wurden: $C_2H_4/CF_3I = 5:3$, TEA- CO_2 -Laser, Laserlinie 10P20, 6-8 J/puls, fokussiert auf 2-3 J/cm^2 , 80 Laserpulse, Durchmesser des Laserstrahls 2 cm, Durchmesser der Zelle 3.3 cm, Länge der Zelle 10 cm. Bei hohem Druck (≥ 800 mbar) wurde alles Licht absorbiert, und die Reaktionszone am Eintrittsfenster zeigte eine gelbe Lumineszenz ähnlich einer Flamme.

Tab.3.1 Die Ergebnisse von Telomerisation CF_3I mit C_2H_4

P mbar	E J	umgesetzt mbar·cm ³ / Puls		Selektivität relativ zu umgesetztem: (%)							Φ ^b
				C ₂ H ₄			CF ₃ I		C ₂ H ₄ +CF ₃ I		
		C ₂ H ₄	CF ₃ I	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃ I	CF ₃ C ₂ H ₃ ^a	CF ₃ C ₂ H ₃ ^a	CF ₃ C ₂ H ₄ I	C ₂ H ₄ I ₂		
820	7.5	95	102	11	2	50	42	24	36	1.1·10 ⁻²	
1580	6.3	190	91	7	1	27	53	20	32	1.7·10 ⁻²	

a) Die angegebene $CF_3C_2H_3$ -Menge ist bißchen höher als in Wirklichkeit, weil sie aus ihrer G.C.-Spitze gerechnet wurde, die mit der Spitze von C_2H_4 etwas überlappte.

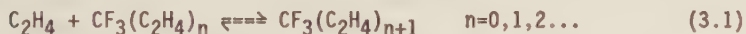
b) Quantenausbeute

Die Selektivität für die Addukte ($CF_3C_2H_4I + CF_3C_2H_3$) ist mit etwa 70% recht gut, aber die Quantenausbeute erreicht nur 10^{-2} . (Wenn die Quantenausbeute Φ als umgesetzte CF_3I Moleküle/verbrauchte Photonen definiert wird, wird Φ nur etwa ein Drittel oder halb so groß). Das ist ein typischer Wert für stoßfreie oder fast stoßfreie Infrarot-Vielphotonendissoziation.

Bei hohem Druck erwarteten wir jedoch Zündung und spontanes Weiterlaufen der exothermen Reaktion, dem entsprechend viel höhere Quantenausbeute (siehe Einleitung). Offenbar haben wir in diesem System die Zündschwelle (Wärmeverlust $Q' \leq$ Wärmefreisetzung $\Delta H'$) nicht erreicht. Unerwartet großes Q' könnte von Abkühlung durch adiabatische Ausdehnung oder von einer ungewöhnlich starken Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitzahl kommen.

Deshalb haben wir in der folgenden Versuchsreihe mit einer kleinen, gleichmäßig ausgeleuchteten Reaktionszelle gearbeitet. Darin wird die adiabatische Ausdehnung unterdrückt, und die Temperatur läßt sich indirekt über den Druck als Funktion der Zeit messen.

Gleichzeitig wollten wir die Reaktionsgeschwindigkeit und damit $\Delta H'$ erhöhen. Normalerweise ist dafür die Erhöhung der Temperatur (in unserem Fall: der Laserenergiedichte) sehr wirksam. Dabei ist jedoch die Rückreaktion der Fortpflanzung zu bedenken. Für die Telomerisation von C_2H_4 ist die Reaktionstemperatur wegen des folgenden Gleichgewichtes begrenzt:



Die Gleichgewichtstemperatur T_c (d.h. die Temperatur, bei der die Gleichgewichtskonstante = 1 bar⁻¹ ist) ist 652 K^[12], während für das analoge System mit C_2F_4 $T_c = 1082$ K^[13] ist. Weil höhere Temperatur mehr Umsetzung in begrenzter Reaktionszeit verursacht, wird C_2F_4 günstiger für Telomerisation sein als C_2H_4 .

4. TELOMERISATION VON CF_3I MIT C_2F_4 UND IHR MECHANISMUS

4.1 Der angenommene Mechanismus

Die Telomerisation CF_3I mit C_2F_4 wird durch TEA- CO_2 -Laser induziert. CF_3I absorbiert Laserenergie. Dadurch erhöht sich die Temperatur der gesamten Proben. Oberhalb einer Temperaturschwelle wird die Reaktion vor sich gehen und oberhalb einer höheren Temperatur (Zündschwelle) unter Umständen von selbst weiterlaufen. Die Telomere $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ mit verschiedenen n ($n=1,2,3,\dots$) sind die gewünschten Produkte, Nebenprodukte sind C_2F_6 , C_3F_6 und I_2 . Um die Zündbedingungen zu verstehen, wurden die Experimente durch Computerrechnungen begleitet. Dafür haben wir die Reaktion und Geschwindigkeiten der Tabelle 4.1 angenommen.

Tab. 4.1 Der Mechanismus für Telomerisation $\text{CF}_3\text{I} + \text{C}_2\text{F}_4$

Reaktionsgleichungen	Geschwindigkeitskonstanten $K=A \cdot \exp(-E_a/RT)$ A ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ or s^{-1}) E_a (kJ mol^{-1}) $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ T (K)	Lit.	Werte für Computer-Rechnung		
				A	E_a $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CF}_3\text{I} \xrightleftharpoons[k_{-0}]{k_0} \text{CF}_3\cdot + \text{I}\cdot$	$A=10^{13} \text{ s}^{-1}$ $E_a=222.6$	[14]	k_0	10^{13} s^{-1}	222.6
	k_{-0} $=5.1 \cdot 10^9 (T/298)^{0.5}$	[16]	k_{-0}	$5.0 \cdot 10^9 \text{ l/mol/s}$	

(Fortsetzung)

$\text{CF}_3^\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2^\cdot$	$A_1=8.7 \cdot 10^7$ $E_1=19.2$ $k_1=4.0 \cdot 10^5 \text{ (437K)}$ $A_1=3.5 \cdot 10^7$ $E_1=5.9$ $A_{-1}=7.9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $E_{-1}=190.8$	[13] [17] [18] [13]	k_n k_{-n}	10^8 l/mol/s $7.9 \cdot 10^{13}$ s^{-1}	19.2 190.8
$\text{CF}_3\text{CF}_2^\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_3^\cdot$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2^\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_4^\cdot$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8^\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}^\cdot$	$k_3=6.7 \cdot 10^5$ $A_3=1.3 \cdot 10^{10}$ $E_3=32.6 \text{ (320-422K)}$	[17] [19]			
$\text{CF}_3^\cdot + \text{CF}_2: \xrightleftharpoons[k_{-s1}]{k_{s1}} \text{CF}_3\text{CF}_2^\cdot$ $\text{CF}_3\text{CF}_2^\cdot + \text{CF}_2: \xrightleftharpoons[k_{-s2}]{k_{s2}} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2^\cdot$ $\vdots$ $\vdots$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9^\cdot + \text{CF}_2: \xrightleftharpoons[k_{-s9}]{k_{s9}} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}^\cdot$	$A_{s1}=5.0 \cdot 10^9$ $E_{s1}=5.4$ $A_{s2}=10^9$, $E_{s2}=4.2$ $A_{-s2}=10^{16} \text{ s}^{-1}$ $E_{-s2}=221.8$	[20] [21] [22] [13]	k_{sn} k_{-sn}	$5.0 \cdot 10^9$ l/mol/s 10^{16} s^{-1}	5.5 221.8

(Fortsetzung)

$\text{CF}_3\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-a1}]{k_{a1}} \text{C}_2\text{F}_5\cdot + \text{CF}_2\cdot$			k_{an}	$5.0 \cdot 10^9$ l/mol/s	58.6
$\text{C}_2\text{F}_5\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-a2}]{k_{a2}} \text{C}_3\text{F}_7\cdot + \text{CF}_2\cdot$. .			k_{-an}	10^9 l/mol/s	4.2
$\text{C}_7\text{F}_{19}\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \xrightleftharpoons[k_{-a7}]{k_{a7}} \text{C}_8\text{F}_{21}\cdot + \text{CF}_2\cdot$					
$\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot + \text{CF}_3\text{I} \xrightleftharpoons[k_{-b1}]{k_{b1}} \text{CF}_3\text{CF}_2\text{I} + \text{CF}_3\cdot$			k_{bn}	$5.0 \cdot 10^9$ l/mol/s	51.9
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\cdot + \text{CF}_3\text{I} \xrightleftharpoons[k_{-b2}]{k_{b2}} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{I} + \text{CF}_3\cdot$. .			k_{-bn}	$2.5 \cdot 10^9$ l/mol/s	40.6
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\cdot + \text{CF}_3\text{I} \xrightleftharpoons[k_{-b8}]{k_{b8}} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{I} + \text{CF}_3\cdot$					
$\text{I}\cdot + \text{CF}_3\text{I} \xrightleftharpoons[k_{-c}]{k_c} \text{CF}_3\cdot + \text{I}_2$	$A_c = 4.0 \cdot 10^9$ $A_c = 6.3 \cdot 10^{10}$ $E_c = 73.6$ $A_{-c} = 1.2 \cdot 10^9$ $A_{-c} = 2.6 \cdot 10^9$	$E_c = 66.9$ 	[23] [24] [14] [15]	k_c k_{-c}	$4.0 \cdot 10^9$ l/mol/s
					66.9
					0

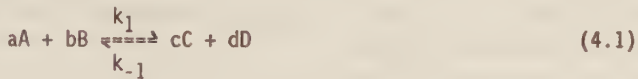
(Fortsetzung)

$I \cdot + I \cdot + M \xrightarrow{k_d} I_2 + M$	$k_d = (5.1 \pm 2.0) \cdot 10^7$ $[CF_3I] = 8.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l (373k)	[23]	k_d	$5.0 \cdot 10^7$ l/mol/s	0
$CF_2 \cdot + C_2F_4 \xrightarrow{k_e} \text{cyclo-}C_3F_6$	$k_e = 8.7 \cdot 10^4 \cdot T^{0.5}$ $\cdot \exp(-3223 \pm 655/T)$	[27]	k_e	$2.0 \cdot 10^6$ l/mol ⁻¹ s ⁻¹	26.8
$C_2F_4 \xrightleftharpoons[k_{-f}]{k_f} 2 CF_2 \cdot$	$k_f = 10^{-47} (T=300K)$ $k_{-f} =$ $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^6 \cdot T^{0.5}$ $\cdot \exp(-200 \pm 50)/T$ $A_{-f} = 2.5 \cdot 10^8$ $E_{-f} = 6.7$	[28] [20]	k_f k_{-f}	0 $2.5 \cdot 10^8$ l/mol/s	6.7
$C_2F_5 \cdot + C_2F_5 \cdot \xrightleftharpoons[k_{-g}]{k_g} CF_3 \cdot + C_3F_7 \cdot$			k_g k_{-g}	10^{10} l/mol/s $7.0 \cdot 10^{10}$ l/mol/s	16.7 2.1

Für Tabelle 4.1 sollen einige Punkte erklärt werden:

a) Die rechten zwei Spalten sind die für die Computerrechnung benützten Werte (Vorexponentfaktor und Aktivierungsenergie), die von verschiedenen Literaturstellen zusammengefaßt wurden. Ein paar Werte wurden in der Literatur nicht gefunden. Sie wurden nach folgenden Methoden abgeschätzt:

Von den thermodynamischen Funktionen S° und ΔH_f° (die meisten aus [13],[29]) der betreffenden Moleküle oder Radikale erhält man ΔS_r° , ΔH_r° für die Reaktion



$$\ln(k_1/k_{-1}) = \Delta S_r^\circ/R - \Delta H_r^\circ/RT - \Delta n \ln R'T \quad (4.2)$$

Hier ist $R' = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $\Delta n = (c+d) - (a+b)$. Ist k_1 oder k_{-1} bekannt oder kann abgeschätzt werden, dann kann so die andere Konstante auch berechnet werden. Weiter ist der A-Faktor nach der Theorie des Übergangszustands[30],[12]:

$$A = 1.26 \cdot 10^{10} T^2 \exp(\Delta S^\ddagger/R) \text{ l mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (4.3)$$

$\Delta S^\ddagger$ ist Differenz zwischen Entropie von Übergangszustand und Ausgangszustand.

b) Wegen nur geringer Differenz der Parameter A und E zwischen den analogen Reaktionen (z.B. sind bei der Dimerisation von $\text{CF}_3\cdot$ $A_{11} = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, $E_{11} = 0$ [25], und die Werte A_{22} und E_{22} für die Dimerisation von $\text{C}_2\text{F}_5\cdot$ sind gleich groß[27]) wurden die Rechnungen vereinfacht und dieselben Werte von A und E für ähnliche Reaktionen genommen.

c) Die Moleküle $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ bis $n = 8$ und entsprechenden Radikale wurden berücksichtigt. Aber die Reaktionen von zwei nur sehr kleine Konzentration besitzenden Radikalen (z.B. $\text{C}_3\text{F}_7\cdot + \text{C}_4\text{F}_9\cdot \rightarrow \text{C}_7\text{F}_{16}$) wurden vernachlässigt.

4.2 Vergleich zwischen den gerechneten und experimentellen Ergebnissen für Produktverteilung

Mit diesem Mechanismus und mit Hilfe des Computers können die Konzentrationen der verschiedenen Reagenzien, Produkte und Radikale bei einer gegebenen Temperatur und als Funktion der Zeit gerechnet werden. Abb.4.1 und 4.2 zeigen den Vergleich zwischen den gerechneten und experimentellen Ergebnissen für Produktverteilungen. Beide stimmen im wesentlichen überein. Das bedeutet, daß der angenommene Mechanismus akzeptabel ist. Aus der Rechnungen ergibt sich, welche Reaktionen die wichtigste Rolle für einen bestimmten Prozeß spielen. Tabelle 4.2 zeigt einen Überblick darüber.

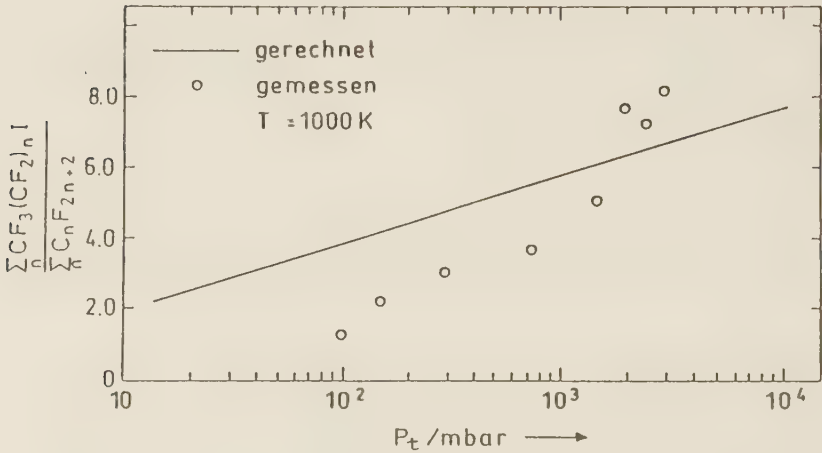


Abb.4.1 Vergleich zwischen den Rechnungen und den Meßergebnissen für das Verhältnis der gewünschten Produkte $CF_3(CF_2)_n I$ zu Nebenprodukten $C_n F_{2n+2}$ in Abhängigkeit vom Gesamtdruck P_t .

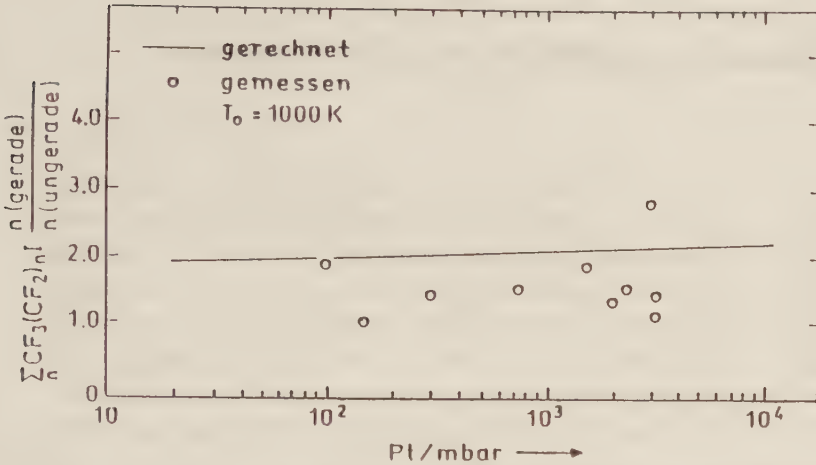


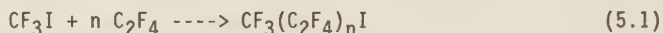
Abb.4.2 Vergleich zwischen den Rechnungen und den Meßergebnissen für das Verhältnis der gewünschten Produkte $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ mit geraden n zu welchen mit ungeraden n.

Tab.4.2 Die wichtigeren Reaktionen und ihre Rollen

Start	$\text{CF}_3\text{I} \rightleftharpoons \text{CF}_3\cdot + \text{I}\cdot$ (1)
Fortpflanzung	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\cdot + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n+2}\cdot$ (2)
Kettenabbruch	$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot + \text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot \rightleftharpoons \text{C}_{2n}\text{F}_{4n+2}$ (3)
Kettenübertragung	$\text{CF}_3\cdot + \text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I} \rightleftharpoons \text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot + \text{CF}_3\text{I}$ (4)
CF ₂ -Übertragung	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n+1} + \text{CF}_2\cdot$ (5)
beeinflusste Größen	dafür wichtigste Reaktionen
Geschwindigkeit der Gesamtreaktion	(1), (2), (3)
Anteil der gewünschten Produkte	(2), (3), (4)
kinetische Kettenlänge, Quantenausbeute	(1), (2), (3) auch (4)
Verhältnis der Jodide mit gerader und ungerader C-Zahl	(5)

5. RECHNUNGEN DES WÄRMEVERLUSTS UND DER REAKTIONSENTHALPIE

Wie in der Einleitung erwähnt, ist zu erwarten, daß die Zündbedingung $\Delta H' \geq Q'$ erreichbar ist. Oberhalb eines bestimmten Schwellendrucks sollte dabei die Quantenausbeute auf sehr große Werte springen. Dieser Zünddruck wurde in ersten Experimenten mit einer großen Zelle (Durchmesser 3.4 cm, Länge 10 cm) nicht gefunden. Offenbar war der Wärmeverlust größer als erwartet. Deshalb haben wir den zeitlichen Temperaturverlauf (über den Druckverlauf) in einer kleinen, voll ausgeleuchteten Zelle gemessen. Begleitende Rechnungen sollten die einzelnen Beiträge zum Wärmeverlust Q' und zur Wärmefreisetzung $\Delta H'$ herausfinden und eine Voraussage der Schwellbedingungen erlauben. Die Reaktion



ist exotherm. Die Reaktionsenthalpie ΔH ist etwa 159.0 kJmol^{-1} bei 300 K [16], [29], [31].

5.1 Rechnungen von Wärmeverlust Q'

Es gibt drei mögliche Arten von Wärmeverlust: thermische Strahlung, freie Konvektion und Wärmeleitung. Welche Art verursacht den hauptsächlichen Verlust? Eine Entscheidung ist ohne genaue Rechnung möglich.

5.1.A Wärmeverlust durch thermische Strahlung

Einige die thermische Strahlung betreffende Formeln [32] werden in Anhang zu diesem Kapitel gezeigt. Der Fall mit einer sehr kleinen abstrahlenden Fläche ($A_1 \ll A_2$) wird nach unserem Experiment angenommen. (Für $A_1 \approx A_2$ wäre die Netto-Abstrahlung geringer.) Es gilt

$$Q'(1,2) = A_1 \epsilon \sigma_b (T_1^4 - T_2^4) \quad (5.2)$$

hier ist Q' der Wärmestrom

A_1 die wärmedurchlassende Oberfläche

ϵ die Emissionszahl

σ_b die Stefan-Boltzmannsche Strahlungskonstante

$$= 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

Im unserem Fall (mit Zelle A) wurden die folgenden Zahlen angenommen, um Q' abzuschätzen:

$$A_1 = 9 \text{ cm}^2, \quad \epsilon \leq 0.04 \text{ (bei } T_1=1000\text{K, } P_t=1 \text{ bar)}$$

$$T_1 = 1000 \text{ K,} \quad T_2 = 300 \text{ K .}$$

$$\text{Man erhält: } Q' \leq 2.1 \text{ J s}^{-1} \quad (5.3)$$

5.1.B Wärmeverlust durch Konvektion

Die Konvektion in der Zelle wurde als frei Konvektion betrachtet. Abb. 5.1 schematisch zeigt, daß das geheizte Gas wegen des von die Dichtedifferenz verursachte Auftriebes nach oben in Bewegung ist. Die Gasgeschwindigkeit ergibt sich durch Gleichsetzung von Beschleunigungs- und Auftriebskraft:

$$1/2 \rho v_a^2 = \Delta \rho g h \quad (5.4)$$

Hier ist ρ Gasdichte, $\Delta \rho$ Dichtedifferenz, v Geschwindigkeit, g Fallbeschleunigung und h Höhe der Bewegung von Gas. Nehmen wir an $\Delta \rho \approx \rho$, (was für sehr hohe Temperatur richtig ist), dann erhält man

$$v_a^2 \approx 2 g h \quad (5.5)$$

Bei unserem Fall ist $h = 1 \text{ cm}$, dann

$$v_a \approx (2 g h)^{0.5} \approx 44 \text{ cm/s} = 1 \text{ cm/23 ms} \quad (5.6)$$

d.h., die Bewegung des geheizten Gas vom Zentrum nach oben bis zum

Rand der Zelle beträgt 23 ms.

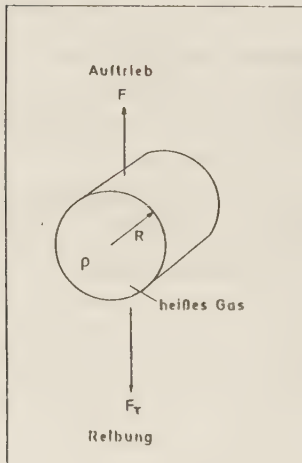


Abb. 5.1

Schematische Erklärung der Symbole für den Wärmeverlust durch Konvektion. Das Gas wurde von Laserstrahlung erhitzt.

Eine andere Rechnung setzt die Auftriebs- gleich der Reibungskraft:

$$F_r = 6\pi r \eta v_r = \Delta\rho g \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (5.7)$$

Hier ist η die dynamische Viskosität, r der Radius des heißen Volumen (als eine Kugel betrachtet). Man erhält

$$v_r = \Delta\rho g \frac{2r^2}{9\eta} \quad (5.8)$$

bei $\Delta\rho \approx \rho$ und $\eta/\rho = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ für unser Gemisch bei $P_t = 1 \text{ bar}$, $T = 1000 \text{ K}$ wird

$$v_r = 5,7 \cdot 10^5 \cdot r^2 \text{ s}^{-1} \text{m}^{-1} \quad (5.9)$$

wenn $r = 1 \text{ cm}$ ist, dann

$$v_r = 57 \text{ m/s} \quad (5.10)$$

Dies ist die Endgeschwindigkeit, die aber nur nach einer langen Beschleunigungszeit erreicht werden könnte. Bei unserer kurzen Beschleunigungsstrecke (≈ 1 cm) wird nur v_a nach (5.6) erreicht.

Bei diesen Geschwindigkeiten sind die Strömungen noch laminar, d.h. heißes und kaltes Gas vermischt sich nur langsam und das Gas kühlt durch Konvektion nur langsam ab. Der Wärmeverlust wird nur möglicherweise durch Diffusion durchgeführt, die man in Wärmeleitung berücksichtigen kann.

5.1.C Wärmeverlust durch Wärmeleitung

In den Experimenten, bei denen die Drucksonde benutzt wurde, haben wir es so eingerichtet, daß der Laserfleck immer größer als der Durchmesser der Zelle war, um aus der Druckmessung die Temperaturerhöhung ΔT ableiten zu können und um adiabatische Ausdehnung und damit verbundene Abkühlung zu vermeiden. Es wurde angenommen, daß die Verteilung der Temperatur im bestrahlten Volumen in Radiusrichtung am Anfang homogen ist. Die Gleichungen für die zeitabhängige Wärmeleitung im zylindersymmetrischen Fall lauten^[33]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \\ T = T_0 \quad (t = 0, 0 \leq r \leq R) \\ \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (t = 0, r = 0) \\ - \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T - T_\infty) \quad (t > 0, r = R) \end{array} \right. \quad (5.12)$$

Das zeigt schematisch in Abb. 5.2. Hier sind

k = Temperaturleitfähigkeit ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

λ = Wärmeleitfähigkeit ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$)

α = Wärmeübergangszahl ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$)

T_0 = Temperatur des bestrahlten Gases bei $t = 0$

T_∞ = Raumtemperatur

R = Radius der Zelle

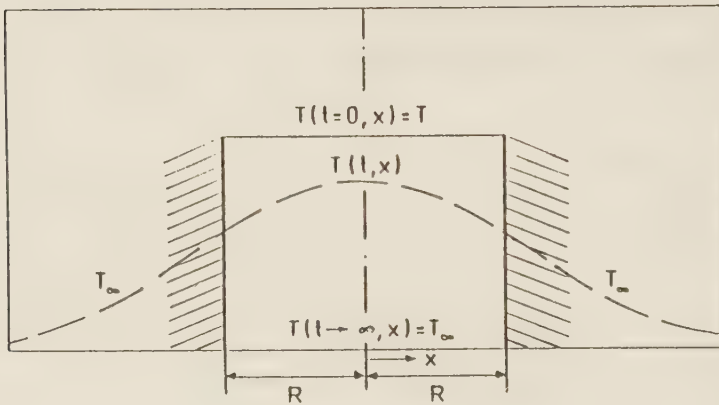


Abb.5.2 Erklärung der Randbedingungen und der Symbole für die zeitabhängige Wärmeleitung im Zylinder (Gleichung 5.12)

$$k(T) = \lambda / (c_p \cdot \rho) \quad (5.13)$$

c_p = spezifische Wärme

ρ = Dichte

Für viele Gase folgt k über mehrere 100 K einer Potenz von T

$$k(T) \propto (T/T_\infty)^{1/2} \quad (5.14)$$

Wir haben denselben Ansatz für unser Gasgemisch gemacht. Durch Vergleich der Rechnung mit dem gemessenen $T(t)$ (aus dem zeitlichen Druckverlauf) fanden wir als besten Exponent

$$i \approx 2 \quad (5.15)$$

und für Raumtemperatur und $P_t = 1$ bar, $k(300K) = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die allgemeine Lösung von (5.12) kann durch eine Fourierreihe beschrieben werden.

$$\frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_1(\beta_n R) \exp[-\beta_n^2 k(T)t]}{\beta_n R [J_0^2(\beta_n R) + J_1^2(\beta_n R)]} J_0(\beta_n r) \quad (5.16)$$

$$= \sum_n A_n \quad (5.17)$$

Hier sind $J_0(\beta_n R)$, $J_1(\beta_n R)$ Bessel-Funktionen nullter Ordnung, erster Gattung und erster Ordnung, erster Gattung:

$$J_0(\beta_n R) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i! i!} \left(\frac{\beta_n R}{2}\right)^{2i} \quad (5.18)$$

$$J_1(\beta_n R) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i! (i+1)!} \left(\frac{\beta_n R}{2}\right)^{2i+1} \quad (5.19)$$

Die Werte von β_n bestimmt man als Lösungen der Gleichung

$$J_0(\beta_n R) - \beta_n \lambda / \alpha \cdot J_1(\beta_n R) = 0 \quad (5.20)$$

die die Anfangsbedingungen enthält; sie kann auch als Eigenwertgleichung formuliert werden^[32].

Die Lösung (5.16) für die rein zylindrische Wärmeleitung ist aber für die meistens benutzte Zelle ungeeignet. Denn ihre Länge ist nur 1 cm, während ihr Durchmesser 1.6 cm ist. D.h., die Wärmeleitung in Richtung der Fenster ist vergleichbar groß wie in radialer Richtung. In diesem Fall ist die Temperaturverteilung das Produkt der Lösung für Zylinder

und der Lösung für Platten^[34]. Die letztere ist mit entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen^[33].

$$\frac{T-T_{\infty}}{T_0-T_{\infty}} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2 \sin(\beta_m D) \exp[-\beta_m^2 K(T)t]}{\beta_m D + \sin(\beta_m D) \cos(\beta_m D)} \cos(\beta_m x) \quad (5.21)$$

$$= \sum_m B_m \quad (5.22)$$

Hier sind D die Dicke der Platte (d.h., Länge der Zelle) und $0 < x < D$. Die B_m sind die Lösungen der Gleichung

$$\cot(\beta_m D) = \beta_m \lambda / D \quad (5.23)$$

die man ebenfalls als Eigenwertgleichung schreiben kann^[32]. Die vollständige Lösung für unsere Zelle ist also

$$\frac{T-T_{\infty}}{T_0-T_{\infty}} = (\sum_n A_n) \cdot (\sum_m B_m) \quad (5.24)$$

Nimmt man Gleichung (2.3) hinzu und berechnet das Integral darin numerisch, dann kann T(t) mit dem gemessenen P(t) verglichen und die Wärmeleitungsrechnung überprüft werden. Abb.5.3 (Kurve 1. und 2.) zeigt den Vergleich der Ergebnisse von Experiment und Rechnung, beide stimmen in Zeitbereich $t = 0$ bis 3 ms gut überein. Das Ergebnis ist praktisch unabhängig von α für α von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$, d.h. der Engpaß ist nicht die Wärmefaufnahme durch die Wand. Wir haben P(t) mit verschiedenen Wandmaterialien (die anderen Bedingungen blieben unverändert) gemessen und gefunden, daß P(t) und T(t) immer gleich waren.

Der Wärmeverlust kann nach folgenden Gleichungen gerechnet werden:

$$\begin{aligned} Q' &= \frac{d}{dt} \int_{T_0}^T \rho V C_p(T') dT' \\ &= \rho V C_p(T) \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (5.25)$$

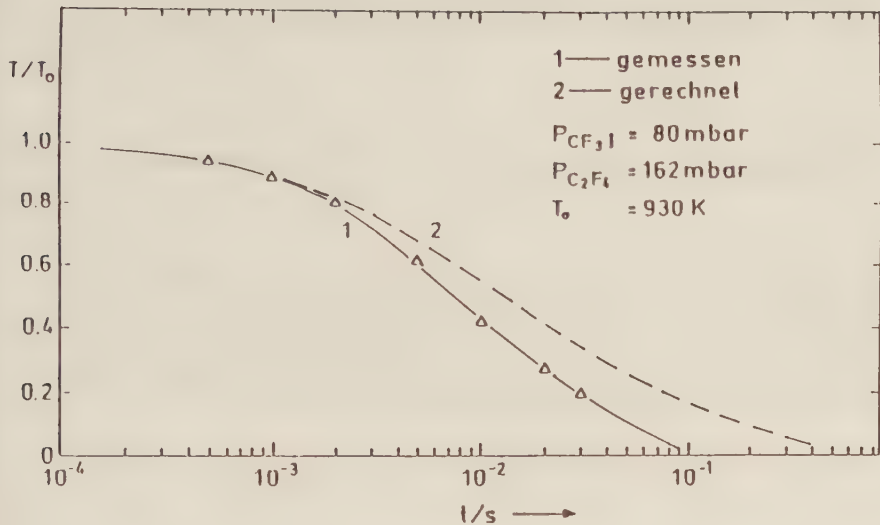


Abb.5.3 Temperaturänderung mit der Zeit

Kurve 1: Messung

Kurve 2: Rechnung mit Wärmeleitung in radialer und axialer Richtung.

Setzt man (5.24) in (5.25) ein, dann ist bei $t=0$

$$Q' = \rho V c_p(T_0)(T_0 - T_\infty) \cdot \frac{d}{dt} (\sum_n A_n \cdot \sum_m B_m)$$

$$= -\pi r^2 D \rho c_p(T_0)(T_0 - T_\infty) K(T_0) \cdot (\sum_n \sum_m B_n^2 A_n \cdot B_m + \sum_n \sum_m B_m^2 A_n \cdot B_m) \quad (5.26)$$

Nach (5.26) und mit Zelle A bei $T_0 = 1000 \text{ K}$, erhält man

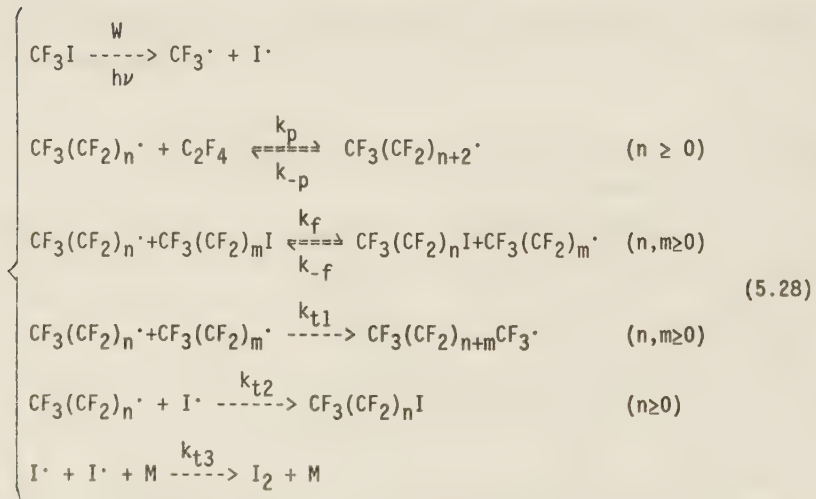
$$Q' = 75 \text{ J s}^{-1} \quad (5.27)$$

Das ist viel größer als die berechneten Werte der thermischen Strahlung und freien Konvektion. Also können thermische Strahlung und freie Konvektion gegenüber Wärmeleitung vernachlässigt werden. Je niedriger die

Temperatur ist, desto weniger wird der Effekt der thermischer Strahlung, weil der dadurch hervorgerufene Wärmeverlust proportional T^4 ist.

5.2 Rechnungen der (pro Zeiteinheit) freigesetzten Reaktionswärme $\Delta H'$

Im Kapitel 4 wurde der allgemeine Reaktionsmechanismus angegeben. Für die Berechnung von $\Delta H'$ kann man die Reaktionen weglassen, die (fast) thermoneutral sind oder die die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (fast) nicht beeinflussen. Deshalb wurde für $\Delta H'$ der folgende vereinfachte Reaktionsmechanismus benutzt (Gleichungen 5.28):



Definiert man

$$[\text{R}\cdot] = \sum_n [\text{R}_n\cdot] = \sum_n [\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\cdot] \quad (n \geq 0) \quad (5.29a)$$

$$[\text{R}'] = \sum_n [\text{R}_n'] = \sum_n [\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n'] \quad (n \geq 2) \quad (5.29b)$$

und nimmt stationäre Konzentrationen für $\text{R}\cdot$ und $\text{I}\cdot$ an, dann ist

$$d[R\cdot]/dt = W[CF_3I] - k_{t1}[R\cdot]^2 - k_{t2}[R\cdot][I\cdot] = 0 \quad (5.30)$$

$$-d[C_2F_4]/dt = k_p[R\cdot][C_2F_4] - k_{-p}[R'] \quad (5.31a)$$

$$\geq k_p[R\cdot][C_2F_4] - k_{-p}[R\cdot] \quad (5.31b)$$

$$d[I\cdot]/dt = W[CF_3I] - k_{t2}[R\cdot][I\cdot] - k_{t3}[I\cdot]^2 = 0 \quad (5.32)$$

Man erhält

$$[R\cdot] = \frac{W^{0.5}[CF_3I]^{0.5}k_{t3}^{0.25}}{(k_{t2}k_{t1}^{0.5} + k_{t1}k_{t3}^{0.5})^{0.5}} \quad (5.33)$$

$$\frac{-d[C_2F_4]}{dt} \geq (k_p[C_2F_4] - k_{-p}) \frac{k_{t3}^{0.5}[CF_3I]^{0.5}W^{0.5}}{(k_{t2}k_{t1}^{0.5} + k_{t1}k_{t3}^{0.5})^{0.5}} \quad (5.34)$$

$$W = A \exp(-E_a/RT)$$

$$A = 10^{13} \text{ s}^{-1}[14], E_a = 222.6 \text{ kJ mol}^{-1}[14] \quad (5.35a)$$

Hier sind (RT in kJ/mol)

$$k_p = 10^8 \exp(-19.2/RT) \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}[13]$$

$$k_{-p} = 7.9 \cdot 10^{13} \exp(-190.8/RT) \text{ s}^{-1}[13]$$

$$k_{t1} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}[16],[25] \quad (5.35b)$$

$$k_{t2} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}[16]$$

$$k_{t3} = 5 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1} \cdot [M]/(8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}) [23]$$

M bedeutet CF_3I oder C_2F_4 .

Von (5.34) erhält man

$$-d[C_2F_4]/dt \geq 5.16 \cdot 10^{-2} [CF_3I]^{0.5} \exp(-111.4/RT) \cdot \\ \{4.03 \cdot 10^3 [C_2F_4] \exp(-19.2/RT) - 7.9 \cdot 10^{13} \exp(-190.8/RT)\} \quad (5.36)$$

Unter den Bedingungen der Tab.5.1 ist $k_p[C_2F_4] \geq 10 \cdot k_{-p}$; d.h. die Depolymerisation (Rückreaktion von Kettenfortpflanzung) kann dann vernachlässigt werden.

Tab.5.1 Die Bedingungen für Vernachlässigung der Depolymerisation

T (K)	1200	1100	1000	900	800	700	500
P(C ₂ F ₄) (mb) ≥	6490	1360	210	21	1.2	3 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻⁷

In den meisten Fällen waren bei unseren Experimenten diese Bedingungen erfüllt. Dann kann die Gleichung (5.36) (wegen kleinem k_{-p}) vereinfacht werden:

$$-d[C_2F_4]/dt = 2.08 \cdot 10^2 [C_2F_4][CF_3I]^{0.5} \exp(-130.6/RT) \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.37)$$

In (5.36) und (5.37) ist als Einheit von $[C_2F_4]$ und $[CF_3I]$ mbar einzusetzen. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Weiter,

$$\Delta H' = \Delta H \cdot (-d[C_2F_4]/dt) \cdot V \quad (5.38)$$

$$\Delta H = -159.0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ bei } T = 300 \text{ K}$$

$-d[C_2F_4]/dt$ wird nach (5.36) gerechnet, wobei die Temperatur $T(t)$ aus der absorbierten Energie abgeleitet wurde. Nach (5.37), (5.38) ist offenbar $-d[C_2F_4]/dt$ (daher auch $\Delta H'$) bei einem gegebenen Temperatur proportional zu $P_t^{3/2}$ ist; und bei gegebenem Gesamtdruck sind $-d[C_2F_4]/dt$ und $\Delta H'$ maximal bei dem Verhältnis $P(C_2F_4) / P(CF_3I) = 0.5$.

Nach der Definition (5.29) ist

$$[R\cdot] = [R'] + [CF_3\cdot] \quad (5.39)$$

Aus den ausführlichen Computerrechnungen findet man, daß $[CF_3\cdot] \propto [R\cdot]$.
Z.B. findet man bei folgendermaßen Vorgehen: $T = 1000 \text{ K}$, $P(CF_3I) = 250$
mbar und $P(C_2F_4) = 500$ mbar,

$$[CF_3\cdot] \approx 0.57 [R\cdot]$$

$$\text{d.h.,} \quad [R'] \approx 0.43 [R\cdot] \quad (5.40)$$

Nennt man die Proportionalitätskonstante C_1 (sie hängt von den Bedingungen ab, aber nicht von der Zeit), so erhält man

$$-d[C_2F_4]/dt = k_p[R\cdot][C_2F_4] - (1-C_1)k_{-p}[R\cdot] \quad (0 < C_1 < 1) \quad (5.41)$$

5.3 Konkurrenz zwischen $\Delta H'$ und Q'

5.3.A Druckabhängigkeit von $\Delta H'$ und Q'

Abb.5.4 und 5.5 zeigen die Abhängigkeit von $\Delta H'$ und Q' vom Gesamtdruck P_t bei verschiedenen Temperaturen. Die Anfangstemperatur ist von Experimenten zu erhalten, dann wird nach (5.36) und (5.38) $\Delta H'$ gerechnet. Nach (5.26) wird Q' gerechnet. Weil in Betreffenden Experimenten der Term mit k_{-D} vernachlässigt werden kann, ist nach (5.37) $\Delta H'$ proportional zu $P_t^{3/2}$; aber Q' ändert sich nicht.

Wie kann man die Unabhängigkeit der Q' von P_t verstehen? Nach (5.26) ist Q' bei gegebener Temperatur proportional zu $k \cdot p$, aber nach (5.13)

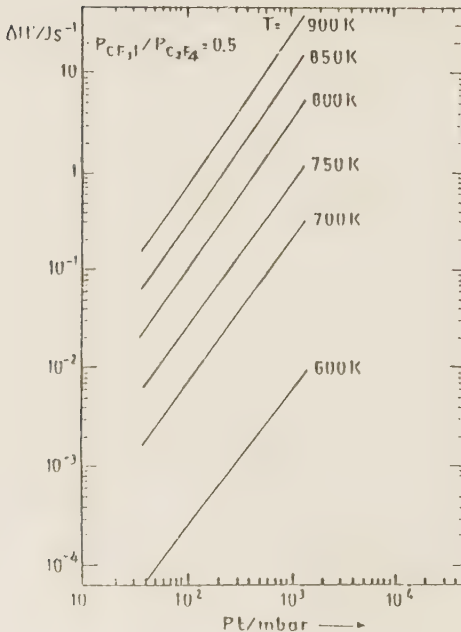


Abb.5.4

Abhängigkeit der Freisetzung der Reaktionswärme $\Delta H'$ vom Gesamtdruck P_t bei verschiedenen Temperaturen.

ist k proportional zu $1/\rho$, deshalb gibt es als druckabhängige Terme nur noch $\exp[-\beta_n^2 k(T)t]$. Die Terme $\exp[-\beta_n^2 k(T)t]$ sind aber gleich 1 bei $t = 0$. Deswegen hängt Q' von P_t bei $t = 0$ nicht ab.

Obwohl Q' unabhängig von P_t ist, ändert sich Q' sehr stark mit der Temperatur. Abb. 5.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit von Q' bei $t = 0$ nach (5.26).

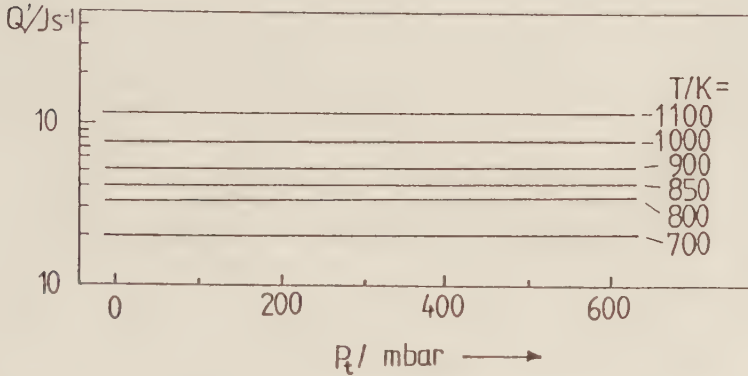


Abb.5.5 Unabhängigkeit des Wärmeverlustes vom Gesamtdruck bei den angegebenen Temperaturen.

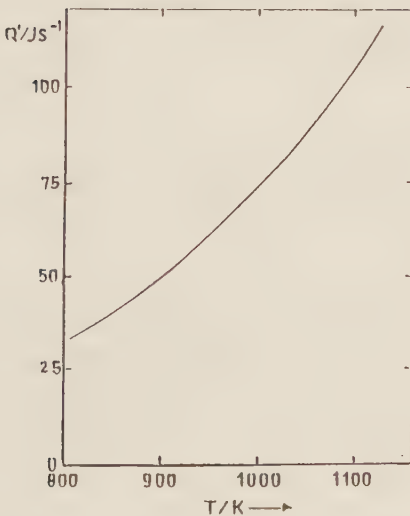


Abb. 5.6

Temperaturabhängigkeit des Wärmeverlustes Q' bei verschiedenen Drücken (druckunabhängig).
Zelle A.

5.3.B Abhängigkeit von $\Delta H'$ und Q' vom Verhältnis $[\text{CF}_3\text{I}]$ zu $[\text{C}_2\text{F}_4]$

Nach der Rechnungsmethode von 5.3.A werden $\Delta H'$ und Q' auch als Funktion des Verhältnisses $[\text{CF}_3\text{I}]/[\text{C}_2\text{F}_4]$ bei konstantem Druck P_t erhalten. Abb.5.7 und 5.8 zeigen, daß das Maximum von $\Delta H'$ bei $[\text{CF}_3\text{I}]/[\text{C}_2\text{F}_4] \approx 0.5$ liegt, und Q' bei verschiedenen $[\text{CF}_3\text{I}]/[\text{C}_2\text{F}_4]$ fast konstant bleibt.

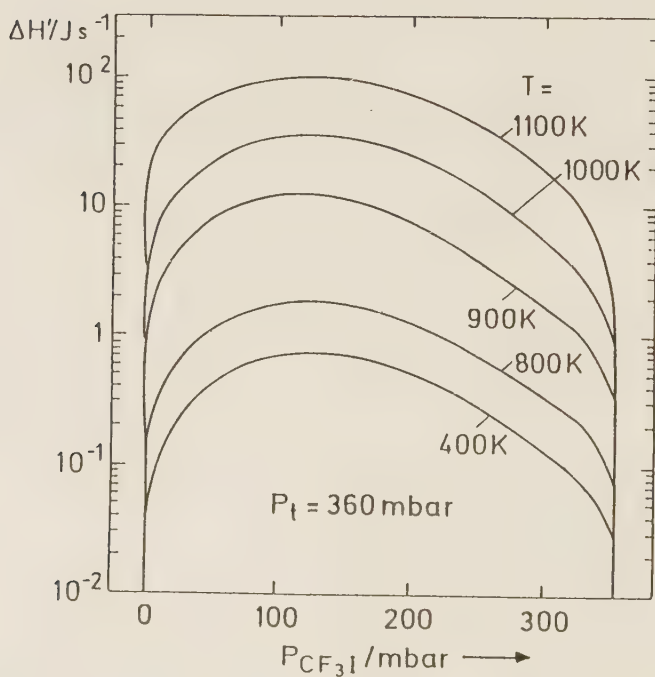


Abb.5.7 $\Delta H'$ als Funktion des Teildrucks von CF_3I im Gemisch ($\text{CF}_3\text{I} + \text{C}_2\text{F}_4$) bei festem Gesamtdruck (360 mbar) und bei verschiedenen Temperaturen.

Die Gründe dafür sind ähnlich wie in 5.3.A. c_p von CF_3I und c_p von C_2F_4 unterscheiden sich nicht sehr stark. Z.B. ist bei $T = 300 \text{ K}$, $c_p = 70.9 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ für CF_3I und $c_p = 80.5 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ für C_2F_4 . Je höher die Temperatur ist, desto geringer wird der Unterschied. Deshalb werden $c_p(T_0)$, $k(T)$ sowie $\exp[-\beta_n^2 k(T)t]$ von dem Verhältnis $[\text{CF}_3\text{I}]/[\text{C}_2\text{F}_4]$ nur wenig beeinflusst, ebenso wird Q' nicht stark geändert.

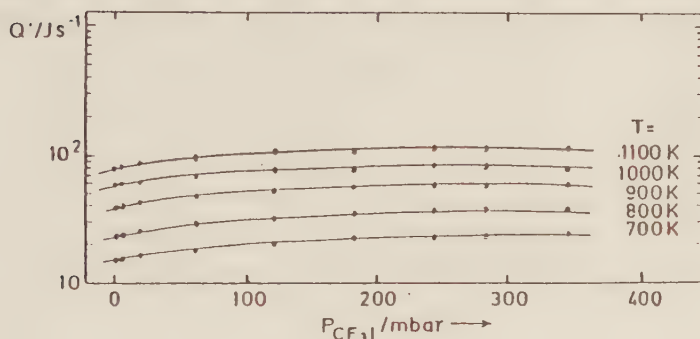


Abb.5.8 Wärmeverlust Q' als Funktion des Teildrucks von CF_3I im Gemisch ($\text{CF}_3\text{I} + \text{C}_2\text{F}_4$) bei festem $P_t = 360 \text{ mbar}$ und bei verschiedenen Temperaturen.

5.3.C Vergleich von $\Delta H'$, Q' bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen nach Rechnungen

Abb.5.9 zeigt $\Delta H'$ und Q' bei verschiedenen P_t und T , aber bei festem Verhältnis $[\text{CF}_3\text{I}]/[\text{C}_2\text{F}_4] = 0.5$. Q' und $\Delta H'$ wurden wie in 5.3.A berechnet. Aufgrund dieses Diagrammes kann man abschätzen, in welchem Fall die Bedingung $\Delta H' \geq Q'$ bei $t = C$ erfüllt werden kann. Die gestrichelte

Kurve U_1U_2 zeigt diese Schwelle. Der Bereich oben rechts von der Kurve U_1U_2 erfüllt die Bedingung $\Delta H' \geq Q'$ (z.B. bei $P_t \geq 850$ mbar und $T_0 \geq 1000$ K); während der Bereich unten links davon den Fällen mit $\Delta H' \leq Q'$ entspricht. Es sei erwähnt, warum der untere linke Teil der $\Delta H'$ - P_t -Kurve bei $T = 1000$ K nicht dargestellt wird. Nach (5.31a) ($[R']$ statt $[R']$) wäre $-d[C_2F_4]/dt$ bei $T = 1000$ K, $P_t < 30$ mbar negativ, d.h.

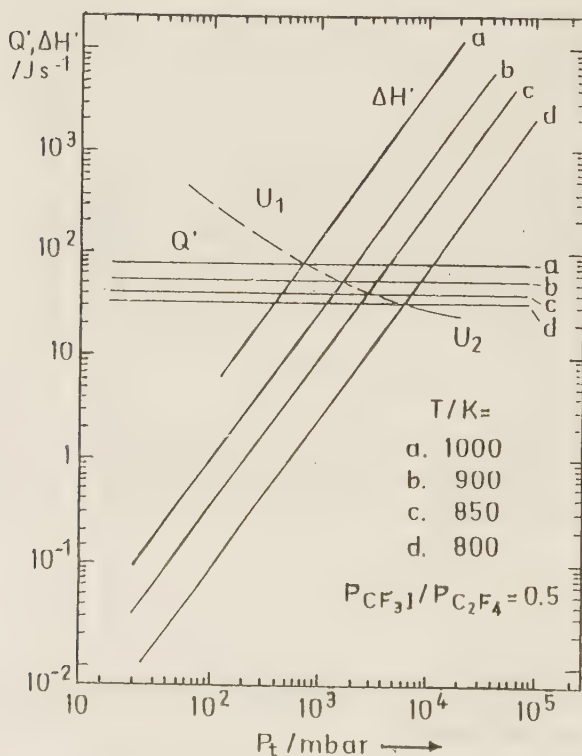


Abb.5.9 Vergleich von der Freisetzung der Reaktionswärme $\Delta H'$ und Wärmeverlust Q' bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen nach Rechnungen, Kurve U_1U_2 zeigt die Schwelle für $\Delta H' > Q'$.

$[C_2F_4]$ würde im Verlauf der Reaktion nicht abnehmen, sondern zunehmen; mit anderen Worten, die Reaktion würde nicht nach gewünschter Richtung, sondern rückwärts ablaufen. Das ist aber nur ein Artefakt, das mit Verwendung von $[R\cdot]$ statt $[R']$ in (5.31a) zusammenhängt. Wenn die Größe $-d[C_2F_4]/dt$ nicht nach (5.31a), sondern nach (5.41) gerechnet wird (d.h. $[R\cdot]$ nicht statt $[R']$ in (5.31a)), wird ein solcher negativer Bereich nicht erscheinen. Die korrekte Rechnung mit $[R']$ ist zwar möglich, aber für unsere Verhältnisse uninteressant. Denn bei niedrigem Druck ist die Berücksichtigung von $\Delta H'$ sowieso bedeutungslos und die thermische Kettenfortpflanzung vernachlässigbar.

Hier ist auf einen Punkt hinzuweisen: Die Berechnung in Abb.5.9 hatte eine Voraussetzung, nämlich daß der vollständige zylindrische Teil der Zelle bestrahlt und erhitzt wird, mit anderen Worten, die Intensität der Strahlung nach Absorption im Gas soll mindestens e^{-1} von der Eingangsintensität sein. Im Fall der starken Absorption (bei höherem Druck bzw. wegen großes Absorptionsquerschnittes) wird die Bestrahlungstiefe so wenig, daß sie viel kleiner als die Zellenlänge ist. Solche Fälle werden in 5.3.D weiter diskutiert.

5.3.D Vergleich von experimentellen $\Delta H'$ und Q' bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen

Abb.5.10 zeigt $\Delta H'$ und Q' bei verschiedenen P_t und T bei festem Verhältnis $[CF_3I]/[C_2F_4] = 0.5$. Die Daten sind in folgender Weise aus den Experimenten abgeleitet: Die Anfangstemperatur und Bestrahlungstiefe wurden von der absorbierten Energie umgerechnet, wobei das beleuchtete Volumen dann auch bekannt ist. Aus der Anfangstemperatur und einer gegebenen Temperatur werden $\Delta H'$ und Q' berechnet. Der am weitesten links stehende Punkt (offenes Symbol) von jeder $\Delta H'(T)$ -Kurve in Abb.5.10 entspricht dem $\Delta H'(T_0)$ bei $t = 0$. Weil Q' unabhängig von P_t ist, wird nur eine einzige Kurve $Q'(T)$ für alle Drücke dargestellt. Abb.5.10 zeigt eine folgende Tendenz: Sowohl $\Delta H'$ als auch Q' nehmen bei steigendem T zu, aber $\Delta H'$ steigt viel schneller als Q' .

In Abb.5.10 soll beachtet werden, daß unter der Bestrahlung von 9P28 oder 9P40 nur bei P_t unterhalb 250 mbar die Zellenlänge vollständig beleuchtet werden kann. Wenn P_t oberhalb 250 mbar ist, wird die

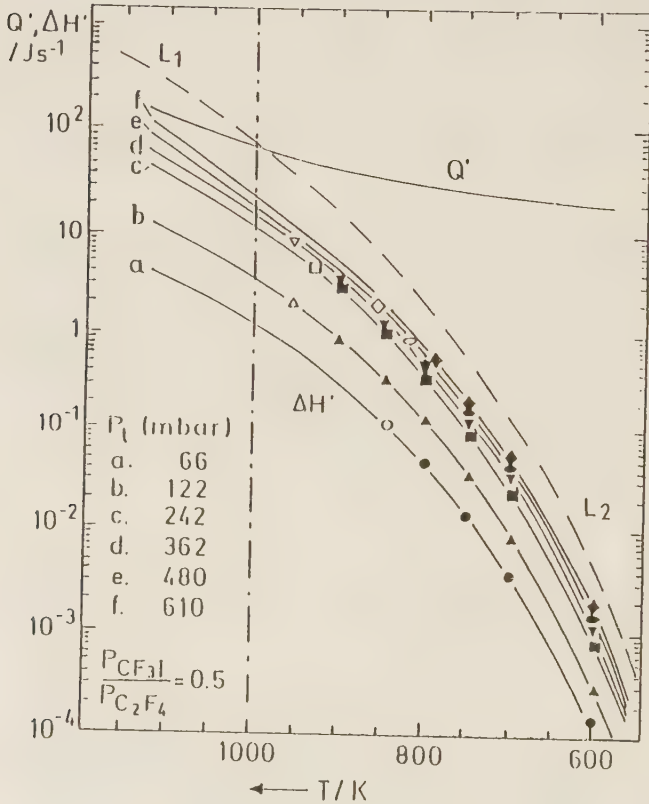


Abb.5.10 Vergleich von der Freisetzung der Reaktionswärme $\Delta H'$ und Wärmeverlust Q' bei verschiedenen Gesamtdrücken und Temperaturen nach Meßergebnissen. Die extrapolierte Kurve $L_1 L_2$ gilt für 900 mbar. Bei diesem Druck wird die Schwelle $\Delta H' > Q'$ bei 1000 K erreicht.

Bestrahlungstiefe kleiner als die Zellenlänge und wird $\Delta H'$ beeinträchtigt, Trotzdem steigt $\Delta H'$ auch bei höherem Druck noch weiter weil $\Delta H'$ proportional dem beleuchteten Volumen, während proportional $p^{3/2}$ ist, d.h. bei diesem Fall ist $\Delta H'$ proportional $p^{1/2}$.

Bei unseren Experimenten konnte die Schwelle $\Delta H' \geq Q'$ nicht überschritten werden. Extrapoliert man mit $\Delta H' \propto P_t^{3/2}$, dann kann man abschätzen, daß diese Schwelle erreichbar ist, wenn etwa $P_t \geq 900$ mbar, $T \geq 1000$ K (wie die geschattete Zone oben links von Abb.5.10 zeigt), vollständige Beleuchtung der Zellenlänge vorausgesetzt. Diese Schwelle stimmt im wesentlichen mit Ergebnis von Abb.5.9 überein.

5.3.E Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Gesamtdruck und vom Verhältnis $\Delta H'/Q'$

Die Quantenausbeute Φ ist definiert als die Zahl der umgesetzten CF_3I -Moleküle pro absorbiertes Photon. Abb.5.11 zeigt als allgemeine Tendenz: Je höher P_t ist, desto größer wird Φ . In Abb.5.12 nimmt Φ bei steigenden $\Delta H'/Q'$ auch zu. Dieses Verhältnis wird wie im vorhergehenden Abschnitt aus Messungen abgeleitet. Anfangs steigt Φ langsamer, bei größeren $\Delta H'/Q'$ steigt es schneller. Wenn $\Delta H'/Q' \geq 1$ wäre, sollte Φ beliebig groß werden. D.h. würde die Reaktion nach der Zündung (mit nur einem Puls) weiter laufen.

Abb.5.13 zeigt schematisch $T(t)$ bei verschiedenen Verhältnissen $\Delta H'$ und Q' . Beim ersten Fall steigt die Temperatur sehr schnell, und beim zweiten Fall bleibt sie konstant. In beiden Fällen ergeben sich hohe Quantenausbeuten. Der dritte Fall ist normal für meisten Reaktionen.

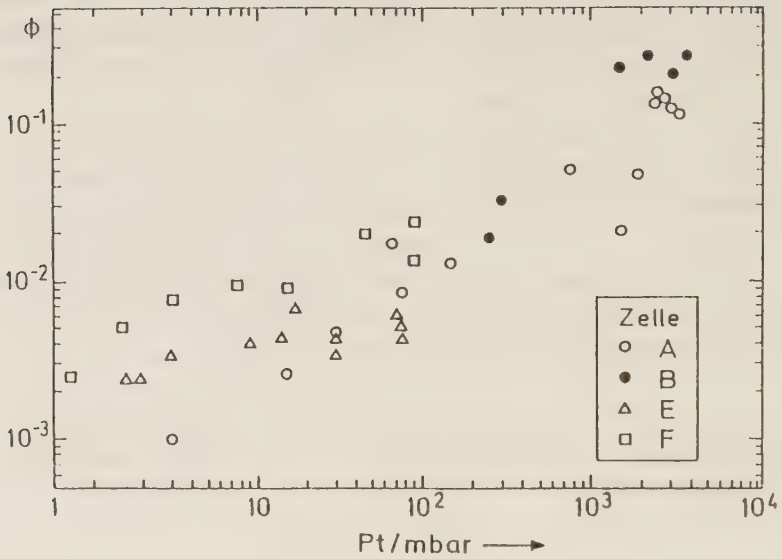


Abb. 5.11 Abhängigkeit der Quantenausbeute ϕ vom Gesamtdruck P_t .

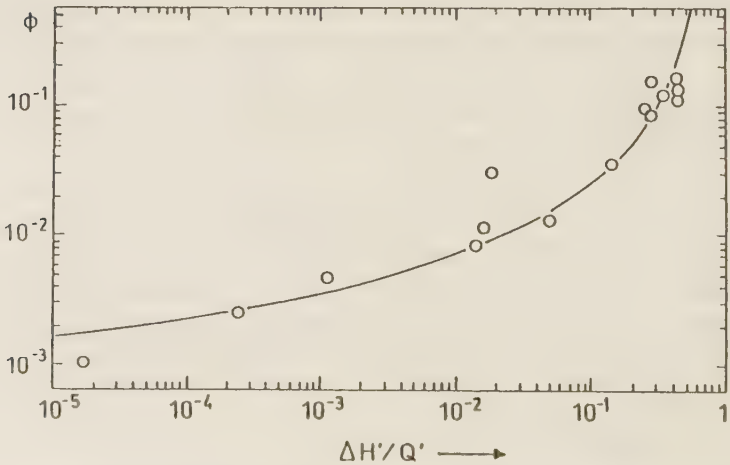


Abb. 5.12 Abhängigkeit der Quantenausbeute ϕ vom Verhältnis der Freisetzung der Reaktionswärme $\Delta H'$ zum Wärmeverlust Q' .

Je höher Temperatur ist, desto größer wird im allgemeinen Quantenausbeute. Aber hohe Temperatur fördert auch Nebenreaktionen. Deshalb sind Selektivität und Quantenausbeute in den meisten Fällen unvereinbar. Der vierte Fall ist die Auslöschung. Sie erfolgt in nur sehr niedriger Quantenausbeute, aber möglich ungewöhnlicher Produktverteilung.

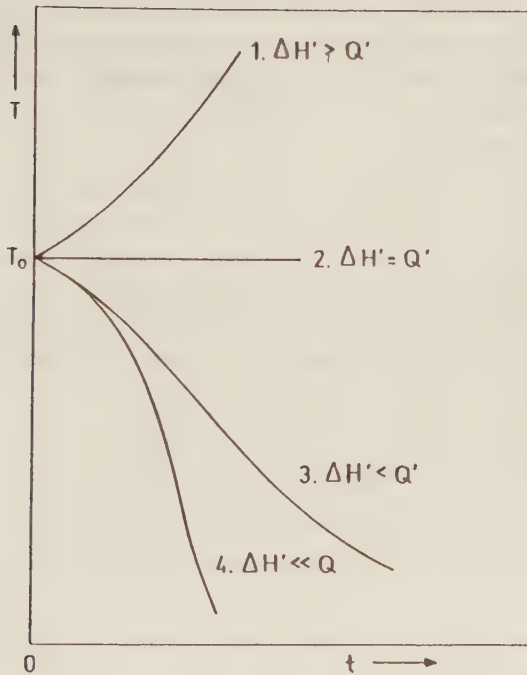


Abb.5.13 Schematische Erklärung der zeitabhängigen Temperatur bei verschiedenen Verhältnissen der Freisetzung der Reaktionswärme $\Delta H'$ zum Wärmeverlust Q' .

5.3.F Effekt der adiabatische Ausdehnung

Tab.5.2 zeigt die Experimente in Zellen B und C, bei denen die Gaszusammensetzung, die Laserenergiedichte, die absorbierte Energie und die Größe des Laserfleckes ungefähr gleich waren. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Zellen ist ein geometrischer: Der Durchmesser der Zelle C ist größer als der Laserfleck, aber der Durchmesser der Zelle B ist gleich der Laserfleck. Obwohl man für die größere Zelle (c) vielleicht eine reduzierte Wärmeleitung (wegen größerer Entfernung zur Wand) erwarten konnte, ist die Quantenausbeute sogar ein wenig kleiner als in Zelle B. Vermutlich spielt die Abkühlung durch adiabatische Ausdehnung eine Rolle.

Tab.5.2 Vergleich der Ergebnisse mit Zelle B und mit Zelle C

Zelle	Radius /cm	Länge /cm	P (CF ₃ I) /mbar	P (C ₂ F ₄) /mbar	Radius vom Laserfleck /cm	Energie- dichte /J cm ⁻²	absorbierte Energie /J	Quanten- ausbeute Φ
B	0.4	1.0	800	1500	0.4	5.90	2.38	$1.34 \cdot 10^{-1}$
C	1.7	1.0	800	1550	0.4	6.15	2.32	$8.06 \cdot 10^{-2}$

Derselbe Effekt spielt auch bei dem folgenden Experiment eine Rolle. Bei Bestrahlung mit einer Linse mit Brennweite 5 cm wird die Anfangstemperatur im Fokus sehr hoch (vielleicht bis zu 2000 K). Man könnte das Erreichen der Zündschwelle ($\Delta H' > Q$) und damit eine sehr hohe Quantenausbeute Φ erwarten. Aber in Wirklichkeit ist Φ sehr klein. Diese Erscheinung wird im wesentlichen von adiabatischer Ausdehnung verursacht.

Zwecks Abschätzung des Effektes der adiabatische Ausdehnung wird der Fall, bei dem der Querschnitt der Zelle erheblich größer als Laserfleck ist, überlegt. Außerdem sei die Zelle viel länger als dick. Zunächst sei dafür noch einmal die Wärmeleitung gerechnet:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \\ T = T_0 \quad (r=0, t=0) \\ T = T_0 e^{-1} \quad (r=R, t=0) \\ \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (r=0) \end{array} \right. \quad (5.42)$$

Abb.5.14 erklärt die Randbedingungen. Gleichung (5.42) hat unter diesen Bedingungen eine analytische Lösung:

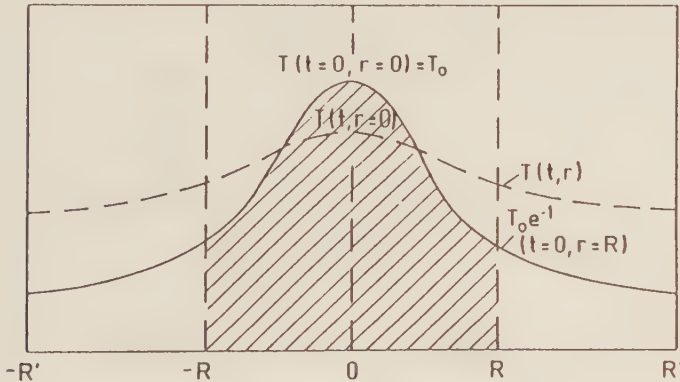


Abb.5.14 Erklärung der Symbole für die Rechnung der Temperaturänderung in dem Fall, daß der Laserfleck kleiner ist als der Querschnitt der Zelle. R ist der Radius des Laserfleckes, R' ist der Radius der Zelle, T_0 ist Temperatur bei t = 0 und r = 0.

$$\tau = \frac{T_0 R^2}{4kt + R^2} \exp[-r^2/(4kt+R^2)] \quad (5.43)$$

Als ein Beispiel wird die gebrauchte Zeitdauer für τ in $r = 0$ von T_0 bis zu $0.9T_0$ gerechnet. Abb.5.15 zeigt die P_t -Abhängigkeit dieser Zeitdauer für $T_0 = 1000$ K. Sie ist offensichtlich proportional zu P_t . Linie 1 und 2 wurden mit größerer Zelle nach (5.43) bzw. mit kleinerer Zelle nach (2.3) und (5.24) berechnet. Offenbar ist die Zeitdauer für die Abnahme der Temperatur von 1000 K bis zu 900 K bei gleichem Druck mit größerer Zelle viel langsamer als mit kleinerer Zelle. Der Faktor beträgt etwa 10. Die meisten Experimente wurden mit kleinerer Zelle durchgeführt, wobei der Laserfleck größer als der Querschnitt der Zelle war.

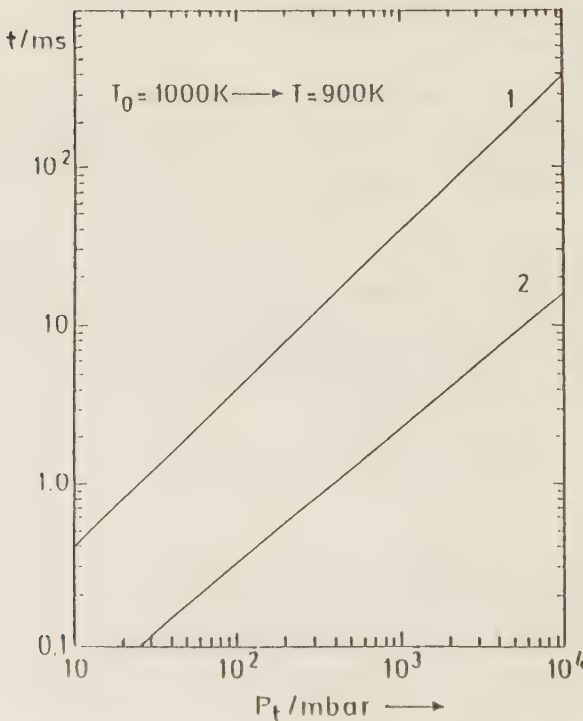


Abb.5.15

Abhängigkeit der Abkühlzeit von 1000 K bis zu 900 K von Gesamtdruck P_t . Linie 2 für Zelle A (Länge 1 cm, Radius 0.8 cm); Linie 1 für größere Zelle, deren Durchmesser größer ist als der Laserfleck mit Radius von 0.8 cm.

Tabelle 5.3 vergleicht die Abkühlzeiten für kleine und große Zellen bei folgenden Bedingungen: $P(\text{CF}_3\text{I}) = 120 \text{ mbar}$, $P(\text{C}_2\text{F}_4) = 240 \text{ mbar}$, $T_0 = 960 \text{ K}$.

Tab.5.3 Die Zeitdauer von $T_0=960\text{K}$ bis zu $0.9T_0$ bei $r=0$

Exp.Ergebnis	Rechnung nach (2.3) und (5.24)	Rechnung nach (5.43)
$R_{\text{Zelle}} = 0.8\text{cm}$ $R_{\text{Laser}} > R_{\text{Zelle}}$	$R_{\text{Zelle}} = 0.8 \text{ cm}$ $R_{\text{Laser}} = R_{\text{Zelle}}$	$R_{\text{Zelle}} \gg R_{\text{Laser}}$ $R_{\text{Laser}} = 0.8 \text{ cm}$
0.9 ms	1 ms	14 ms

Das bedeutet, wenn adiabatische Ausdehnung vernachlässigt werden könnte, würde die Temperatur in diesem Fall (Laserfleck ist kleiner als der Querschnitt der Zelle) viel länger beibehalten als im anderen Fall (Laserfleck ist größer als der Querschnitt der Zelle). Aber in Wirklichkeit war das Gegen Gegenteil der Fall. Deshalb muß adiabatische Ausdehnung berücksichtigt werden.

Die Gleichung für adiabatische Prozesse lautet:

$$T V^{\gamma-1} = \text{konstant} \quad (5.44)$$

$\gamma = c_p/c_v = 1.079$ für unser Gasgemisch bei 1000 K.

Die Geschwindigkeit der adiabatischen Ausdehnung erfolgt mit Schallgeschwindigkeit. Von folgenden Gleichungen kann die Schallgeschwindigkeit C bei der Temperatur T (C_T) und bei 273 K (C_0) in unserem Gasgemisch gerechnet werden:

$$C_0 = (\gamma P / \rho)^{1/2} \quad (\text{Laplacesche Gleichung}) \quad (5.45)$$

Wenn die Amplituden der Schallwelle und damit die Temperaturschwankungen klein sind und die mittlere Temperatur konstant bleibt, sind Druck

und Dichte eines Gases einander proportional, ihr Verhältnis ist konstant. Demnach ist die Schallgeschwindigkeit vom Druck unabhängig; nicht aber von der Temperatur.

$$c_T \propto T^{1/2} \quad (5.46)$$

Man erhält bei $T = 1000 \text{ K}$

$$c_T = 260 \text{ m/s} \quad (5.47)$$

Ist der Durchmesser der Zelle $2R_Z$ doppelt so groß wie der Durchmesser des Laserflecks $2R_L$ (z.B. $R_Z = 2 \text{ cm}$, $R_L = 1 \text{ cm}$), so dauert die adiabatische Ausdehnung von Zentrum bis Rand der Zelle nur ungefähr $40 \mu\text{s}$. Dadurch sinkt die Temperatur von $T_0 = 1000 \text{ K}$ bis zu $T = 895 \text{ K}$ nach (5.44). Während dieser Zeitdauer würde die Wärmeleitung bei $P_t = 1 \text{ bar}$ die Temperatur nur um etwa 1 K senken. D.h. der auf adiabatischer Ausdehnung beruhende Wärmeverlust ist viel schneller als derjenige, den die Wärmeleitung hervorruft. Andererseits kommt die adiabatische Abkühlung zum Stillstand, sobald Druckausgleich herrscht, d.h. nach $40 \mu\text{s}$. Man könnte diese 10-Prozentige Abkühlung also einfach kompensieren, indem man 10% mehr Laserenergie anbietet. In unseren Experimenten mit der größeren Zelle ist es aber trotzdem nicht gelungen, die Zündschwelle zu überschreiten. Offenbar gibt es noch weitere Beiträge zur Abkühlung, die bisher nicht identifiziert sind.

Anhang zum Kapitel 5.

1. Thermische Strahlung

Absorptionszahl a	Schwarzer Körper: $a = 1$
Reflexionszahl γ	idealer Spiegel: $\gamma = 1$
Durchlaßzahl d	diatherme Gase: $d = 1$
Aus Energiebilanz folgt: $1 = a + \gamma + d$	

Gesetz von Kirchhoff (Voraussetzung thermisches Gleichgewicht)

$$\text{Emission} = \text{Absorption: } \varepsilon_\lambda = a_\lambda = f(\lambda, T) \quad A(5.1)$$

$$\text{Für graue Strahler ist } \varepsilon \neq f(\lambda) \rightarrow \varepsilon = a = f(T) \quad A(5.2)$$

Stefan-Boltzmannsches Gesetz:

$$E = \varepsilon E_b = \sigma_b T^4 \quad A(5.3)$$

$$\varepsilon = E/E_b = \left(\int \varepsilon_\lambda E_{b\lambda} dT \right) / (\sigma_b T^4) \quad A(5.4)$$

Stefan-Boltzmannsche Konstante

$$\sigma_b = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-4} \quad A(5.5)$$

Netto-Wärmestrom zwischen 2 Flächen $A_1 \leq A_2$ mit konstanten Temperaturen T_1, T_2 und den Emissionszahlen $\varepsilon_1; \varepsilon_2$

$$Q_{12}' = \sigma_{12} A_1 (T_1^4 - T_2^4) \quad A(5.6)$$

Wenn es n Schichten zwischen A_1 und A_2 gibt, dann

$$Q' = Q_{12}' / (n+1) \quad A(5.7)$$

Die Strahlungskonstante der Anordnung ergibt sich zu

a) zwei sich umschließende Flächen (A_2 konkav, A_1 konvex)

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_b}{1/\varepsilon_1 + A_1/A_2 \cdot (1/\varepsilon_2 - 1)} \quad A(5.8)$$

b) parallele, "unendlich große" Flächen

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_b}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1} \quad A(5.9)$$

c) eine "sehr kleine" Fläche ($A_1 \ll A_2$)

$$\sigma_{12} = \varepsilon_1 \sigma_b \quad A(5.10)$$

6. VERTEILUNGEN DER GEWÜNSCHTEN PRODUKTE $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$

6.1 Abhängigkeit der gewünschten Produkte von Druck und Temperatur

Die gewünschten Produkte sind $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ mit verschiedenen n . Nebenprodukte sind C_2F_6 , C_3F_6 ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$) und I_2 .

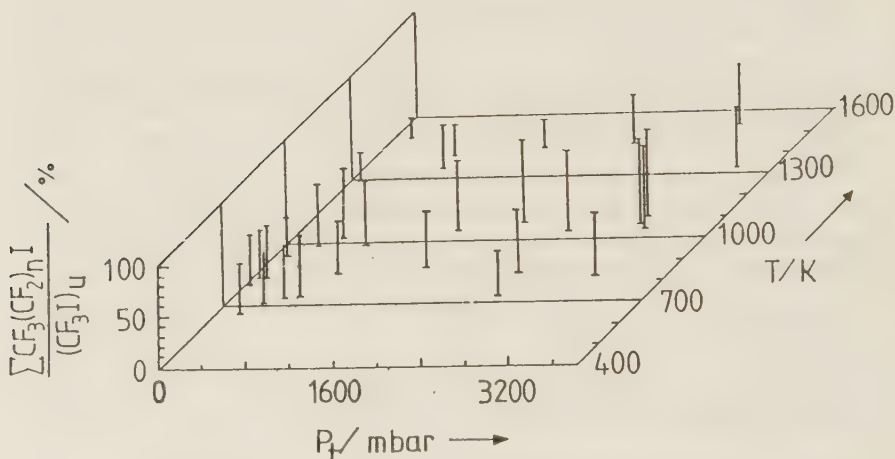


Abb.6.1 Abhängigkeit der gewünschten Produkte vom gesamten Druck und Temperatur in einer dreidimensionalen schematischen Darstellung. Die Achse Z repräsentiert das Verhältnis der gewünschten Produkte zum umgesetzten CF_3I .

Abb.6.1 ist dreidimensional aufzufassen. Die Achsen x, y und z repräsentieren den gesamten Druck P_t , die Anfangstemperatur T im bestrahlten Volumen und das Verhältnis der gewünschten Produkte $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ zum

umgesetzten CF_3I (bezeichnet mit C^*). Allgemein zeigt sich folgende Tendenz: Je höher P_t und T sind, desto größer wird C^* . Erst bei sehr hoher Temperatur nimmt C^* wieder ab. Die Maxima von C^* befinden sich bei ungefähr $P_t = 3.1$ bar, $T = 1100$ K. Bei $T > 1200$ K wird C^* kleiner. Das heißt, daß zu hohe Temperatur für die Erzeugung von Telomeren nicht vorteilhaft ist, statt dessen wird mehr C_2F_6 und I_2 erzeugt. Dabei scheiden sich braune Substanzen innen auf den Fenstern und Wänden der Zelle ab. Die Selektivität wird schlechter.

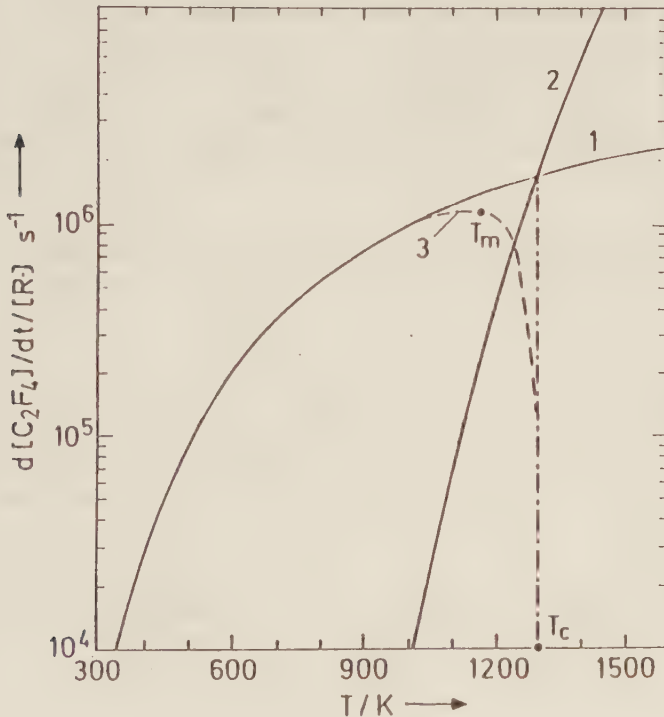


Abb.6.2 Verhältnisse zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit (Kurve 1 = $k_p [\text{C}_2\text{F}_4]$), Depolymerisationsgeschwindigkeit (Kurve 2 = k_{-p}) und Nettogeswindigkeit (Kurve 3 = $k_p [\text{C}_2\text{F}_4] - k_{-p}$) für CF_3I als eine Funktion von Temperatur. $[\text{C}_2\text{F}_4] = 0,1 \text{ mol/l} = 2,5 \text{ bar}$ bei Raumtemperatur. T_c ist die Temperatur für Gleichgewicht, T_m ist die optimale Temperatur für Erzeugung von Telomeren.

Die Konkurrenz zwischen Polymerisation und Depolymerisation hängt entscheidend von dem Term $(k_p[C_2F_4] - k_{-p})$ in (5.34) oder (5.31b) ab. Danach schreibt man um:

$$- \frac{d[C_2F_4]}{[R\cdot] dt} = k_p[C_2F_4] - k_{-p} \quad (6.1)$$

$$= [C_2F_4] A_p \exp(-E_p/RT) - A_{-p} \exp(-E_{-p}/RT) \quad (6.2)$$

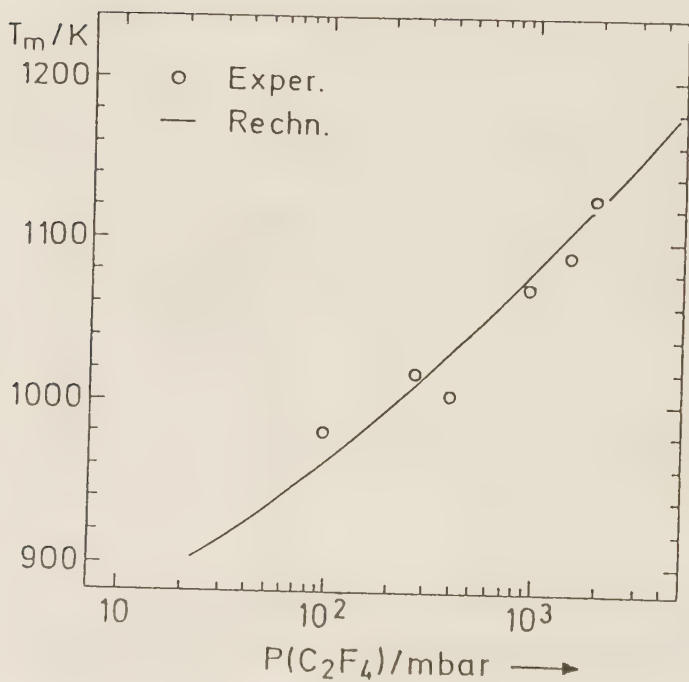


Abb.6.3 Verhältnisse der optimalen Temperatur für Erzeugung von Telomeren zur Konzentration von Monomer C_2F_4 . Die Kurve stellt die Temperatur T_m dar, für die (6.1) maximal wird. Die Punkte sind von den Experimenten (Abb.6.1) abgeleitet.

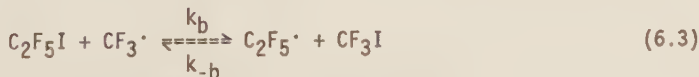
Bei dieser Diskussion kann $[R\cdot]$ als Konstante betrachtet werden. A_p , A_{-p} , E_p und E_{-p} sind in (5.35b) angegeben. Nehmen wir die Ordinate als $-d[C_2F_4]/[R\cdot]dt$, die Abszisse als Temperatur, dann ergibt sich bei $P(C_2F_4) = 2.5 \text{ bar} \approx 0.1 \text{ mol/l}$ Abb.6.2. Die Kurven 1, 2 und 3 entsprechen jeweils der Polymerisationsgeschwindigkeit v_p , der Depolymerisationsgeschwindigkeit v_d und der Nettogeschwindigkeit v_n . T_c ist die Temperatur für Gleichgewicht, bei dem v_p und v_d gleich sind. T_m ist die optimale Temperatur für Erzeugung von Telomeren.

Bei verschiedenen $P(C_2F_4)$ wird T_m verschieden. Die T_m der Kurve in Abb.6.3 sind aus (6.2) abgeleitet. Je größer $P(C_2F_4)$ ist, desto höher wird T_m . Die optimale Temperatur bei einem angegebenen Druck in den Experimenten wurde von Abb.6.1 geschätzt und als Punkt in Abb.6.3 gezeichnet. Diese Punkte stimmen mit der Kurve im wesentlichen überein.

6.2 Verteilungen der gewünschten Produkte nach Molmasse (Polymerisationsgrad)

Abb.6.4 ist eine typische Verteilung der gewünschten Produkte $CF_3(CF_2)_nI$. Die Abszisse repräsentiert n und die Ordinate bedeutet das Mengenverhältnis des jeweiligen $CF_3(CF_2)_nI$ zum umgesetzten CF_3I (mit C_n^* bezeichnet). Man sieht, daß C_n^* mit n allgemein sinkt, daß aber C_n^* für gerade n größer ist als für benachbarte ungerade n .

Es ist zu berücksichtigen, daß die Telomeren $CF_3(CF_2)_nI$ ähnlich wie CF_3I zur Kettenübertragung (Jodatom-Übertragung) fähig sind. Z.B.



Hier sind (siehe Tab. 4.1)

$$k_b = 2.5 \cdot 10^9 \exp(-40.6/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-b} = 5.0 \cdot 10^9 \exp(-51.9/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$R = 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

In diesem Fall wird die Produktverteilung der Poisson-Statistik folgen^[13]

$$F_n = \frac{\exp(-M) M^n}{n!} \quad (6.4)$$

Hier ist F_n der Molanteil des n-ten Telomeren, die aus n Additionen von CF_2 an die CF_3 -Gruppe besteht. M ist mittlere Polymerisationsgrad (= Zahl der angelagerten CF_2 pro CF_3 -Gruppe im Durchschnitt über das gesamte Telomer).

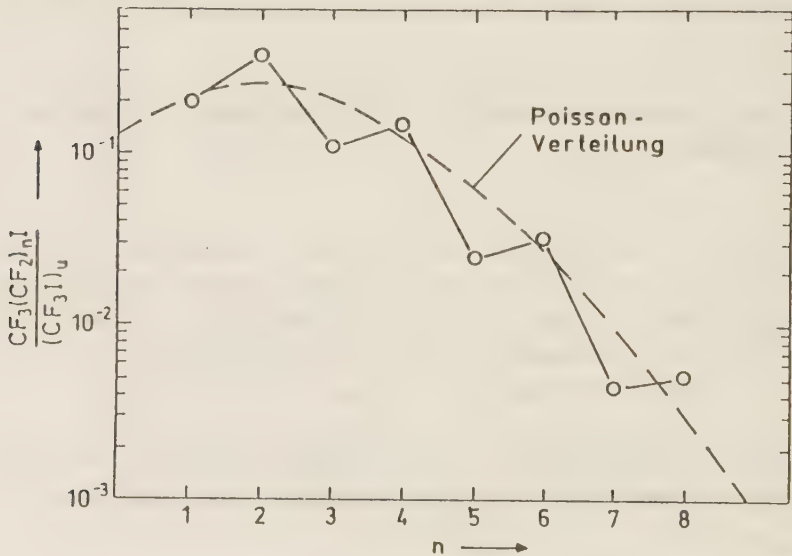


Abb.6.4 Typische Verteilung der gewünschten Produkte $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ mit verschiedenen n ; senkrechte Achse: Verhältnis der $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ zum umgesetzten CF_3I . Die gestrichelte Kurve ist eine Poisson-Verteilung mit $M = 2,5$. $P(\text{CF}_3\text{I}) = 181 \text{ mbar}$, $P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1413 \text{ mbar}$.

Die Poisson-Verteilung ist von dem Wert M vollständig charakterisiert. Der Abb.6.4 entspricht ein M-Wert von etwa 2.5. Mit diesem Wert ist die Poisson-Verteilung in Abb.6.4 (gestrichelte Kurve) gezeichnet. Man sieht, daß das Maximum der Produktverteilung sich etwa bei dem Wert M befindet. Das experimentelle Ergebnis stimmt im wesentlichen mit der Poisson-Verteilung überein.

6.3 Feldeffekt

Nachstehende Betrachtung folgt [6]. Die Radikale $CF_3\cdot$ und $CF_3(CF_2)_n\cdot$ können entweder von CF_3I ein Jodatom übernehmen und dadurch ein entsprechendes Telomer erzeugen oder mit Monomer zu einem längerkettigen Radikal reagieren oder dimerisieren. Die ersten beiden Prozesse bestimmen die Produktverteilung der Telomeren.

Man definiert den Kettenübertragungskoeffizient C_n

$$C_n = \frac{k_{fn}}{k_{pn}} = \frac{\text{Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung für } R_n\cdot}{\text{Geschwindigkeitskonstante der Kettenverlängerung für } R_n\cdot} \quad (6.5)$$

$R_n\cdot$ ist das n-te Telomer-Radikal. Weil die Telomeren weiter reagieren können, wird k_{fn} als die Netto-Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung bezeichnet. Einige Methoden stehen für die Berechnung von C_n aus Meßdaten zur Verfügung, z.B. aufeinander folgende direkte Rechnung [6]:

$$C_n = \frac{[R_n I]}{G \cdot \sum_{i=n+1}^{\infty} [R_i I]} \quad (6.6)$$

Hier ist $[R_n I]$ die Konzentration des n-ten Telomeren (n+1 C-Atome), G ist das Verhältnis Halogenverbindung (CF_3I) zu Monomer (C_2F_4). Nach (6.6) wurden die in Abb.6.1 dargestellten Messungen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab.6.1 angegeben.

Tab.6.1 Kettenübertragungskoeffizienten für verschiedene n

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
2.3	8.8	3.8	18.1	4.5	24.4	5.7	29.8

Weil der Kettenübertragungskoeffizient C_n das Verhältnis von zwei Geschwindigkeiten ist, kann eine Änderung einer dieser Geschwindigkeiten den Wert von C_n beeinflussen. Es soll der Fall einer polaren Endgruppe Y des sich verlängernden Radikals $Y(CF_2)_n\cdot$ (z.B. $Y=CF_3\cdot$) betrachtet werden. Die elektronischen Eigenschaften von Y können die Übergangszustände der Kettenübertragung durch den Feldeffekt oder durch den induktiven Effekt oder durch beide beeinflussen.

Falls die Variation von C_n mit n nur vom Feldeffekt zwischen der Endgruppe des verlängernden Radikals Y und dem Halogen X verursacht wird, wird die Wechselwirkung auf die Coulombsche Abstoßungskraft zwischen den beiden Reagenzien zurückführen. Neben dieser einfachen Näherung soll noch die folgende Annahme benutzt werden: Der Abstand zwischen Y und X-Y im Übergangszustand ist proportional zur Zahl der Bindungen zwischen Y und X-Y, also proportional (n+1) für $Y(CF_2)_n\cdot$. Dann erhält man die Gleichung:

$$\log(C_n) = -\alpha/(n+1)^2 + \log(C_\infty) \quad (6.7)$$

Hier ist α eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante.

Aufgetragen gegen $(n+1)^{-2}$, stellt Gleichung (6.5) eine Geraden mit Steigung $-\alpha$ und Ordinatenabschnitt $\log(C_\infty)$ dar. Bei unseren Experimenten zeigt die Abb.6.5 zwei Linien mit verschiedenen Steigungen und Ordinatenabschnitten, die jeweils geraden und ungeraden n entsprechen. Die geringen Abweichungen bei größeren n sind darauf zurückzuführen, daß die große Moleküle schwer flüchtig sind und dadurch die genaue Messung erschweren oder daß die Variation von C_n nicht nur von Feldeffekt, sondern auch von Größe und Form der angreifenden Radikale abhängig sind^[35].

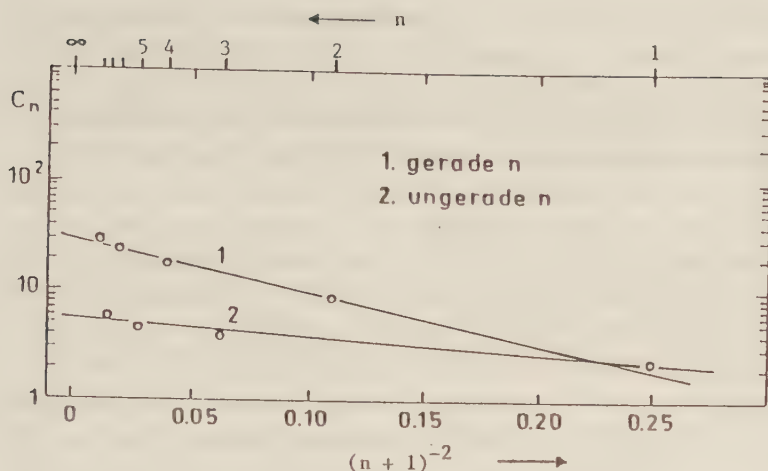
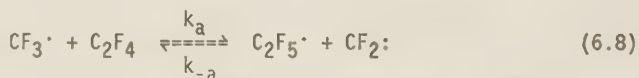


Abb.6.5 Kettenübertragungskoeffizienten C_n . Ihre Abhängigkeit von n spiegelt den Feldeffekt wider.

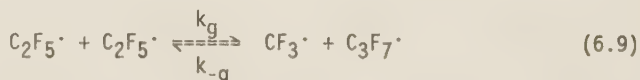
Obwohl C_n mit n wächst, wird die Menge von Telomer mit größerem n kleiner. Diese Erscheinung kann man von zwei Seiten erklären: Erstens sind die Konzentrationen der Telomerradikale mit größerem n viel kleiner als die Konzentrationen von $CF_3\cdot$ und die Telomerradikale mit kleinerem n ; deshalb wird auch nur wenig Telomer durch Kettenübertragung erzeugt; zweitens nimmt die Stärke der Kohlenstoff-Jod-Bindung schnell nach der Reihe $CF_3I > C_2F_5I > n-C_3F_7I > i-C_3F_7I$ ab^[36]. Der prozentmäßige Umsatz der Jodide CF_3I bis $i-C_3F_7I$ mit 1,1-Difluorethen zu Telomeren ist bei den schwereren Jodiden größer. Das kann auf die zunehmend leichter brechende C-I-Bindung und den damit verbundenen Kettenstart zurückgeführt werden. Das bedeutet, daß die $CF_3(CF_2)_nI$ mit größerem n wirksamer auch für Kettenübertragung sind.

Worauf kann der Unterschied der Verteilungen von Telomer $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ zwischen geraden n und ungeraden n zurückgeführt werden? Die in Abb.6.5 gezeigt Linien 1 und 2, die den Telomeren mit geraden n und ungeraden n entsprechen, haben verschiedene Steigung. Das ist mit der Coulombschen Abstoßungskraft nicht zu erklären. Aber man kann aus Abb.6.4 einen Hinweis bekommen. Die Verteilungen von den zwei Telomerarten stellen zwei parallele Kurven dar. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen für n und $(n+1)$ ist fast unabhängig von n . Das ist einfach zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die C_2F_4 -Anlagerung an ein Radikal viel schneller abläuft als die CF_2 -Übertragung. Nur die letztere verändert die Parität von n . Wenn sie schneller als die C_2F_4 -Anlagerung wäre, dann würde die Verteilungen von geraden und ungeraden n auf eine Kurve fallen. Andernfalls bestimmt die C_2F_4 -Anlagerung die Form der Verteilungskurve und die CF_2 -Übertragung deren gegenseitigen Abstand.

Durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten wurde mit dem Computer gefunden, daß der geschwindigkeitsbestimmende (langsamste) Schritt der CF_2 -Übertragung die Reaktion



ist, gefolgt von einer schnellen Anlagerung von CF_2 an ein Radikal. Der CF_2 -Austausch zwischen zwei Radikalen wie



(ohne freies CF_2) spielt eine kleinere Rolle. Die Reaktionen (6.8) und (6.9) wurden in Tab.4.1 gezeigt.

7. VERHÄLTNISSE BEI NIEDRIGEN DRÜCKEN

7.1 Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Produktverteilung von Laserenergiedichte und Verhältnis von $[\text{CF}_3\text{I}]$ zu $[\text{C}_2\text{F}_4]$

Bei niedrigen Drücken ist die Zahl der Stöße nur klein, und CF_3I wird dissoziieren, bevor ein Temperaturgleichgewicht mit C_2F_4 erreicht ist. Deshalb werden die Verhältnisse wohl anders sein als bei höheren Drücken. Abb.7.1 zeigt die Abhängigkeiten der Quantenausbeute (Φ) und des

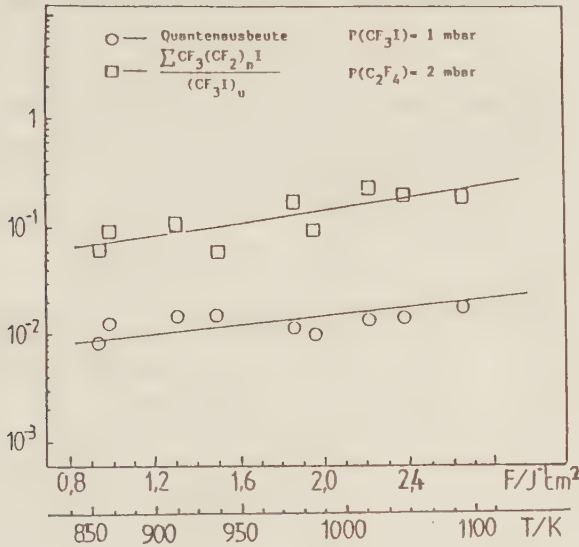


Abb.7.1 Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Produktverteilung von Laserenergie bei niedrigem Druck. Zum besseren Vergleich mit höheren Druck wurde auch eine Temperaturskala angegeben. $\circ$ ist Quantenausbeute, $\square$ ist Verhältnis der gewünschten Produkte zum umgesetzten CF_3I .

Verhältnisses (C^*) der gewünschten Produkte zu den umgesetzten CF_3I von der eingestrahelten Energiedichte. Die Anfangskonzentration von CF_3I und C_2F_4 war immer 1 mbar bzw. 2 mbar. Zum besseren Vergleich mit höherem Druck wurde auch eine Temperaturskala angegeben. Sie wurde aus der absorbierten Energie berechnet mit der (fiktiven) Annahme, daß thermisches Gleichgewicht herrscht (siehe die Diskussion in 7.2). Φ und C^* steigen mit der Laserenergiedichte, aber die Steigungen sind klein, d.h. Φ und C^* werden von der Laserenergiedichte nicht stark beeinflusst. Aufgrund von Abb.7.2 kann man diese Erscheinung verstehen.

Abb.7.2(a) zeigt die Wahrscheinlichkeit P_d für Vielphotonendissoziation in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte F . Die Kurve 1 stammt aus [37]: CF_3I (0.27 mbar) wurde mit der TEA- CO_2 -Laserlinie 9R14 (1074.6 cm^{-1})

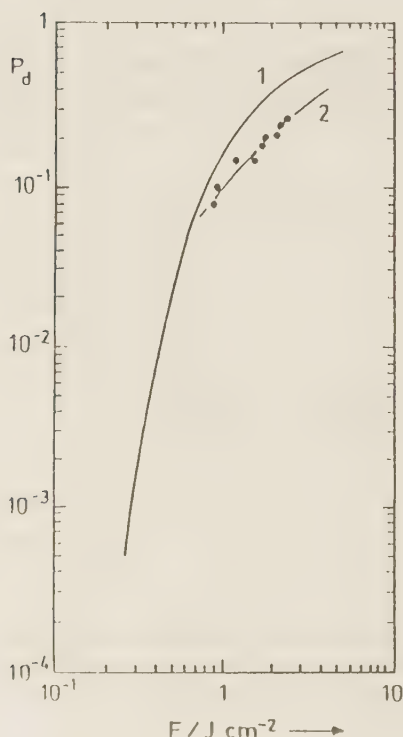


Abb.7.2(a)

Abhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit P_d von Laserenergiedichte F durch Vielphotonendissoziation. Kurve 1 ist von [37]: $P(CF_3I) = 0.27 \text{ mbar}$, 9R14; Kurve 2 ist von unseren Experimenten: $P(CF_3I) = 1 \text{ mbar}$, $P(C_2F_4) = 2 \text{ mbar}$, 9P28.

bestrahlt. In den meisten bisherigen Messungen der CF_3I -Vielphotonen-dissoziation wurde diese Linie benutzt. Die Kurve 2 basiert auf unseren Experimenten, wobei CF_3I von 9P28 (1039.4 cm^{-1}) bestrahlt wurde, damit der Absorptionsquerschnitt von CF_3I nicht zu groß und die Bestrahlungstiefe groß genug ist. Pd wurde aus dem CF_3I -Umsatz in 5 Laserschüssen nach (7.1) berechnet^[38]:

$$P/P_0 = (1 - \Gamma P_d)^n \quad (7.1)$$

Hier sind P_0 , P der Druck von CF_3I vor und nach Bestrahlung, n die Zahl der Laserschüsse, Γ das Verhältnis des bestrahlten Volumens V_b zum Zellenvolumen V_Z

$$\Gamma = V_b/V_Z \quad (7.2)$$

Die folgende Formel^[38] beschreibt die Abhängigkeit der absorbierten Energie E_{abs} von dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$, der von der Laserfrequenz ν und der Laserenergiedichte abhängt:

$$E_{\text{abs}} = \sigma(\nu) I \tau_p = \sigma(\nu) F \quad (7.3)$$

I ist Leistungsdichte von Laser, und τ_p ist die Breite des Laserpulses, $\tau_p \approx 100 \text{ ns}$.

Von Kurven 1 und 2 in Abb.7.2(a) kann man sehen, daß bei Laserenergiedichte $= 2 \text{ J/cm}^2$ P_d mit 9P28 etwa 2.5 mal kleiner als diejenige mit 9R14. Abb.7.2(b) stammt aus [39]. Sie zeigt die experimentelle Ergebnisse für P_d von CF_3I im Bereich der Laserlinien von 9P40 bis 9R24 bei einer Laserenergiedichte $\approx 2 \text{ J/cm}^2$. Der Unterschied von P_d zwischen dem Fall mit 9R14 und 9P28 beträgt ungefähr einer Faktor 5. Dieser Vergleich bedeutet, daß P_d in unseren Experimenten akzeptabel ist.

Die Bindungsenergie von $\text{CF}_3\text{-I}$ ist etwa 223 kJ mol^{-1} . Der Bruch dieser Bindung braucht 18 Photonen (bei 9P28). In unseren Experimenten änderte sich die Energiedichte von 0.9 J cm^{-2} bis 2.6 J cm^{-2} . Die entsprechenden Absorptionsquerschnitte von CF_3I sind von $4.5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ bis $2.0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, die in den Experimenten gemessen wurden. Nach (7.3)

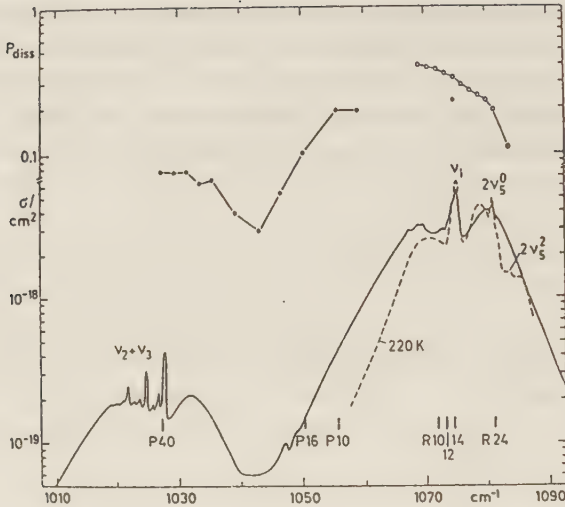


Abb.7.2(b) Wahrscheinlichkeit P_d (gefüllte und offene Symbole) für Vielphotonendissoziation von CF_3I mit CO_2 Laser. CO_2 -Laser-Linien und das lineare Absorptionsspektrum von CF_3I werden gezeigt.

absorbiert dabei also jedes CF_3I -Molekül im Mittel 21 bis 26 Photonen. Solche absorbierte Energie ist mehr als genug für den Bruch der Bindung CF_3-I . Die zusätzlich absorbierte Energie steht zur Verfügung für die Anregung von anderen Bindungen und anderen Freiheitsgraden [36].

Der Unterschied von P_d zwischen dem Fall bei $0.9 J cm^{-2}$ und $2.6 J cm^{-2}$ beträgt etwa einen Faktor 3 (Abb.7.2(a) Kurve 2), während der Unterschied von den entsprechenden C^* (das Verhältnis von den gewünschten Produkten zum umgesetzten CF_3I) nur Faktor 2 ist (Abb.7.1). Das ist auf Rekombination von CF_3^* zurückzuführen.

Abb.7.3 zeigt die Ergebnisse von Experimenten, bei denen $P(C_2F_4)$ sich von 2 mbar bis zu 40 mbar ändert, während der Anfangsdruck von CF_3I konstant bei 1 mbar gehalten wurde. Bei zunehmenden $P(C_2F_4)$ nimmt offenbar Φ ab, während C^* allmählich steigt. D.h. bei höherer Konzentration von C_2F_4 wird relativ mehr Telomer erzeugt, solange die Anfangskonzentration von CF_3I konstant bleibt.

die absolute Quantenausbeute der Jodide mit dem C_2F_4 -Druck steigen, im Gegensatz zu Abb.7.3. Man kann sehen, daß in Abb. 7.3 die relativ Quantenausbeute Φ zwar mit dem zunehmenden $P(C_2F_4)$ abnimmt, aber das Produkt von Φ und C^* sich nur wenig ändert, d.h. unterscheiden sich die absolute Mengen der erzeugten Telomer nicht sehr groß. Der Trend bedeutet, daß Bei optimalem Verhältnis CF_3I zu C_2F_4 und bei höherem Druck mehr Telomer erzeugt werden können.

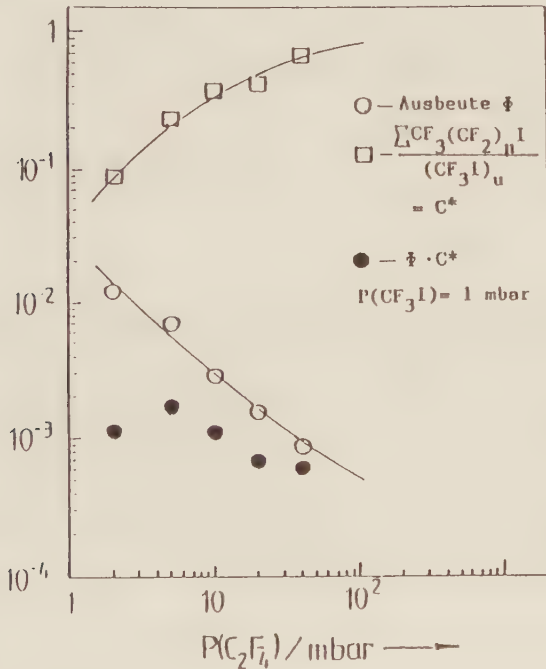
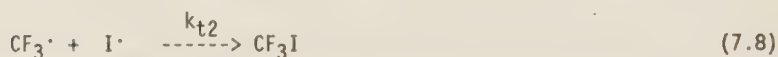
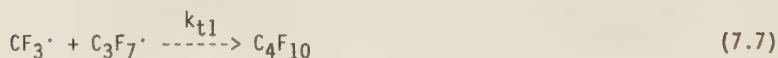
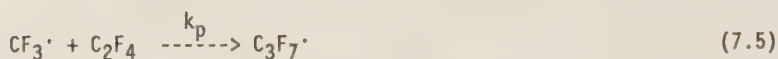


Abb.7.3 Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Produktverteilung vom Verhältnis $P(C_2F_4)$ zu $P(CF_3I)$ bei niedrigem Druck. ○ ist die Quantenausbeute Φ , □ ist das Verhältnis C^* der gewünschten Produkte zum umgesetzten CF_3I , ● ist das Produkt von C^* und Φ .

7.2 Konkurrenz zwischen Telomerisation und Dimerisation bei stoßarmer Vielphotonendissoziation

Bei niedrigen Drücken kann man annehmen, daß der Laser zuerst eine Anfangskonzentration von $\text{CF}_3\cdot$ und $\text{I}\cdot$ erzeugt. Danach stoppt die Dissoziation. Statt dessen laufen dann eine Anzahl von Folgereaktionen ab. Man kann sie mit folgenden kinetischen Betrachtungen analysieren.



Die Konzentration $[\text{C}_2\text{F}_4]$ wird als Konstante betrachtet. Bei der Rechnung von $d[\text{CF}_3\cdot]/dt$ kann (7.7) im Vergleich zu (7.6) vernachlässigt werden. Aus $\text{C}_3\text{F}_7\cdot$ entstehen in Folgereaktionen dann Produkte, z.B. $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$. Anfangs ist $[\text{CF}_3\cdot] = [\text{I}\cdot]$; am Ende sind beide = 0. Da die Rekombination von $\text{I}\cdot$ mit Radikalen (z.B. (7.8)) kaum langsamer als die der Radikale untereinander ist, kann man näherungsweise auch in der Zwischenzeit $[\text{CF}_3\cdot] = [\text{I}\cdot]$ setzen. Dann kann man (7.8) mit (7.6) (mit einem phänomenologischen k_{t1}) zusammenfassen:

$$- d[\text{CF}_3\cdot]/dt = k_p[\text{C}_2\text{F}_4][\text{CF}_3\cdot] + 2 k_{t1}[\text{CF}_3\cdot]^2 \quad (7.9)$$

erhält

$$[\text{CF}_3\cdot] = \frac{b/a}{c \cdot \exp(bt) - 1}, \quad c \neq 1 \quad (7.10)$$

Darin sind: $a = 2 k_t$, $b = k_p[\text{C}_2\text{F}_4]$

$$c = 1 + b/(aX_0), \quad X_0 = [\text{CF}_3\cdot]_0 \quad (7.11)$$

X_0 oder $[CF_3\cdot]_0$ ist die Anfangskonzentration von $CF_3\cdot$

$$- d[CF_3\cdot]/dt = -k_p[CF_3\cdot][C_2F_4] + k_t[CF_3\cdot][CF_3\cdot] \quad (7.12)$$

dann
$$\frac{dY}{k_p[C_2F_4] - k_{t1}Y} = [CF_3\cdot]dt \quad (7.13)$$

von (7.13), (7.10) erhält man

$$[CF_3\cdot] = \frac{1}{k_{t1}} \left\{ b - \frac{b^2}{a X_0 [c - \exp(-bt)]} \right\} \quad (7.14)$$

Setzt man

$$A = k_p[C_2F_4] \int_0^\infty [CF_3\cdot] dt \quad (7.15)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{b^2}{a} \int_0^\infty \frac{dt}{c \exp(bt) - 1} \\ &= b/a \cdot \ln(aX_0/b + 1) \\ &= b/a \cdot \ln(1 + 1/W) \end{aligned} \quad (7.16)$$

Hier ist

$$W = \frac{b}{aX_0} = \frac{k_p[C_2F_4]}{2 k_{t1}[CF_3\cdot]_0} \quad (7.17)$$

andererseits,

$$\int_0^\infty k_{t1} [CF_3\cdot][CF_3\cdot] dt \quad (7.18)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty \frac{b/a}{c \exp(bt) - 1} \cdot \left\{ b - \frac{b^2}{aX_0[c - \exp(-bt)]} \right\} dt \\ &= \frac{b^2}{a} \int_0^\infty \frac{dt}{c \exp(bt) - 1} - \frac{b^3}{a^2 X_0} \int_0^\infty \frac{dt}{[c - \exp(-bt)][c \exp(bt) - 1]} \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$= A - B$$

Darin ist

$$B = \frac{b^3}{a^2 X_0} \int_0^\infty \frac{dt}{[c - \exp(-bt)][c \exp(bt) - 1]} \quad (7.20)$$

$$= \frac{bX_0}{aX_0 + b} = \frac{b}{a} \frac{1}{(1 + W)} \quad (7.21)$$

Weil $k_{t2} = 5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit $k_{t1} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vergleichbar ist, muß die Rekombination von $\text{CF}_3\cdot$ und $\text{I}\cdot$ (Gleichung 7.8) berücksichtigt werden. Im Vergleich mit k_{t1} , k_{t2} kann die Rekombination von $\text{I}\cdot$ vernachlässigt werden.

$$\frac{d[\text{I}\cdot]}{dt} = -k_{t2} [\text{CF}_3\cdot][\text{I}\cdot] \quad (7.22)$$

man erhält

$$[\text{I}\cdot] = X_0 \cdot (c-1)^{k_{t2}/a} \cdot [c - \exp(-bt)]^{-k_{t2}/a} \quad (7.23)$$

von (7.11) ist

$$\frac{k_{t2}}{a} = \frac{k_{t2}}{2k_{t1}} = 0,25 \quad (7.24)$$

Setzt man

$$D = k_{t2} \int_0^\infty [\text{CF}_3\cdot][\text{I}\cdot] dt \quad (7.25)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_{t2} b X_0}{a} (c-1)^{0,25} \int_0^\infty \frac{\exp(-bt)}{[c - \exp(-bt)]^{1,25}} dt \\ &= \frac{b}{a} \left[\frac{1}{W} - \frac{1}{W} \left(\frac{W}{1+W} \right)^{0,25} \right] \end{aligned} \quad (7.26)$$

Jetzt können $[\text{C}_3\text{F}_7\text{I}]$ und $[\text{C}_2\text{F}_6]$ hergeleitet werden:

$$[C_3F_7I] = k_p [C_2F_4] \int_0^{\infty} [CF_3\cdot] dt - \int_0^{\infty} k_{t1} [CF_3\cdot] [C_3F_7\cdot] dt \quad (7.27)$$

$$= A - (A - B) = B$$

$$= \frac{b}{a} \frac{1}{(1+W)} \quad (7.28)$$

$$[C_2F_6] = \frac{1}{2} ([CF_3\cdot]_0 - k_p [C_2F_4] \int_0^{\infty} [CF_3\cdot] dt - \int_0^{\infty} k_{t1} [CF_3\cdot] [C_3F_7\cdot] dt - \int_0^{\infty} k_{t2} [CF_3\cdot] [I\cdot] dt) \quad (7.29)$$

$$= 1/2 \cdot (X_0 - A - (A - B) - D) = 1/2 \cdot (X_0 - 2A + B - D)$$

$$= \frac{b}{2a} \left[\frac{1}{1+W} + \frac{1}{W} \left(\frac{W}{1+W} \right)^{0,25} - 2 \ln \left(1 + \frac{1}{W} \right) \right] \quad (7.30)$$

Abb.7.4 zeigt die von W abhängige Konzentration von C_2F_6 , C_3F_7I und $C_3F_7\cdot$, d.h. die Summe der daraus entstehenden Produkte C_3F_7I und C_4F_{10} . W ist umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration von $CF_3\cdot$. Nach (7.17) und (5.35b) wird k_p und auch W größer, je höher die Temperatur ist. Die Ordinate ist eine relative Skala. Je kleiner die Variable W (d.h. größer $[CF_3\cdot]_0$) ist, desto größer ist $[C_3F_7I]$ und $[C_2F_6]$, aber im Bereich $W < 0.1$ bleibt $[C_3F_7I]$ fast konstant, während $[C_2F_6]$ sehr stark steigt. Beide Kurven kreuzen sich bei $W = 9.0 \cdot 10^{-2}$. Die $CF_3\cdot$ -Konzentration bei diesem Punkt folgt aus:

$$[CF_3\cdot]_0 = \frac{k_p [C_2F_4]}{2 k_{t1} W} \quad (7.31)$$

Bei 300 K ist

$$k_p = 10^8 \exp(-19.2/RT) = 4.5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{t1} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

in Kreuzungspunkt 0 ist dann

$$[\text{CF}_3\cdot]_0 / [\text{C}_2\text{F}_4] = 2.5 \cdot 10^{-5} \quad (7.32)$$

d.h.

$$[\text{C}_2\text{F}_6] > [\text{C}_3\text{F}_7\text{I}] \quad \text{wenn } [\text{CF}_3\cdot]_0 > 2.5 \cdot 10^{-5} [\text{C}_2\text{F}_4]$$

$$[\text{C}_2\text{F}_6] < [\text{C}_3\text{F}_7\text{I}] \quad \text{wenn } [\text{CF}_3\cdot]_0 < 2.5 \cdot 10^{-5} [\text{C}_2\text{F}_4]$$

Das bedeutet, daß bei Raumtemperatur nur kleines $[\text{CF}_3\cdot]_0$ für die Erzeugung von $[\text{C}_3\text{F}_7\text{I}]$ vorteilhaft ist, sonst überwiegt C_2F_6 . Danach ist Abb.7.3 nicht schwierig zu verstehen. Obwohl die Quantenausbeute bei $P(\text{C}_2\text{F}_4)/P(\text{CF}_3\text{I}) = 40$ kleiner ist als bei $P(\text{C}_2\text{F}_4)/P(\text{CF}_3\text{I}) = 2$, finden sich beim ersten Fall mehr gewünschte Produkte, weil hier $[\text{CF}_3\cdot]_0 / [\text{C}_2\text{F}_4]$ kleiner ist.

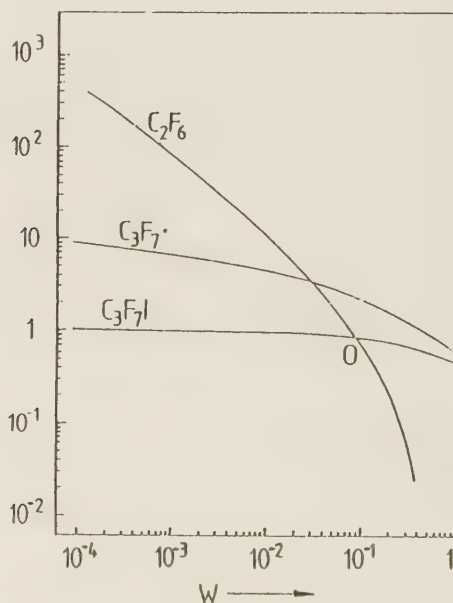


Abb.7.4 Abhängigkeiten der Konzentrationen von $\text{C}_3\text{F}_7\cdot$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ und C_2F_6 von W bei niedrigem Druck. W ist umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration von $\text{CF}_3\cdot$. Die Ordinate ist in Einheiten von $b/a = k_p [\text{C}_2\text{F}_4] / 2k_t$.

Jetzt können wir die Rechenergebnisse (Abb.7.4) mit den Messungen (Abb.7.3) vergleichen. Zuerst soll geprüft werden, ob unsere Experimente stoßfrei waren, damit man feststellen kann, ob eine einheitliche Temperatur des bestrahlten Gasgemisches definiert werden kann. Das läßt sich aus den folgenden Gleichungen beurteilen^[40]:

$$P\tau = RT/\kappa \quad (7.33)$$

$$\kappa = 8.76 \cdot 10^8 (T/\mu)^{1/2} \cdot \sigma \quad (7.34)$$

Hier sind τ die Zeitdauer zwischen zwei Stößen, κ die Konstante für Stoßgeschwindigkeit, μ die reduzierte Masse von beiden Molekülen, σ der Stoßquerschnitt, R die Gaskonstante. In (7.33) und (7.34) sind die Einheiten P in bar, τ in s, T in Kelvin, κ in $\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, σ in $\text{\AA}^2$, μ in chemischen Masseneinheiten ($^{12}\text{C} = 12$) und $R = 0.083 \text{ bar l mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Bei $T = 300 \text{ K}$ ist etwa

$$\begin{aligned} \kappa &\approx 2.3 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1} \\ P\tau &\approx 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ bar} \cdot \text{s} \end{aligned} \quad (7.35)$$

Daraus erhält man bei $P(\text{CF}_3\text{I}) = 1 \text{ mbar}$, $P(\text{C}_2\text{F}_4) = 2 \text{ mbar}$,

$$\tau \approx 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ s} \quad (7.36)$$

Deshalb stoßen die stoßenden Partner während der Zeitdauer eines Laserpulses (10^{-7} s) im Durchschnitt drei mal, die Anregung ist also nicht stoßfrei. Aus der absorbierten Laserenergie wurde die Temperatur bestimmt. Das dissoziierte CF_3I pro Schuß wurde aus dem Umsatz von CF_3I nach 5 Schüssen berechnet. Die Meßergebnisse und Rechnungen werden in Tab.7.1 gezeigt und miteinander verglichen. In Anbetracht der gemachten Näherungen stimmen sie sehr gut überein.

Tab.7.1 Vergleich der Rechnung mit Meßergebnis für C_2F_6/C_3F_7I

CF_3I /mbar	C_2F_4 /mbar	dissoziiertes CF_3I /mbar	T /K	W	C_2F_6/C_3F_7I nach Rechnung (Abb.7.4)	C_2F_6/C_3F_7I nach Exp. (Abb.7.3)
1	2	$8 \cdot 10^{-2}$	850	$8.3 \cdot 10^{-3}$	10	5.6
1	40	$8 \cdot 10^{-2}$	800	$2.7 \cdot 10^{-1}$	0.20	0.23

Wenn $P(CF_3I) = 0.1$ mbar, $P(C_2F_4) = 0.2$ mbar sind, wird die Anregung stoßfrei, d.h. ist $T \approx 300$ K. Nehmen wir an, daß ebenfalls 8 Prozent CF_3I pro Schuß dissoziiert werden, dann wird mit den Konstanten bei (7.31) $W = 4.5 \cdot 10^{-5}$ und nach Abb.7.4

$$[C_2F_6]/[C_3F_7I] \approx 2.0 \cdot 10^3 \quad (7.37)$$

Das Produkt C_3F_7I ist im Vergleich mit C_2F_6 so wenig, daß die Erzeugung von C_3F_7I auf diesem Weg uninteressant ist.

Diese Berechnung stützt die in der Einleitung schon erwähnte Ansicht: Bei niedrigem Druck werden die Radikale durch stoßfreie Vielphotonen-dissoziation erzeugt. Sie entstehen alle am Anfang, und ihre Konzentration durchläuft ein Maximum, bevor sie mit dem Reaktionspartner reagieren können. Große Radikalkonzentration muß aber der Kettenlänge schaden und Dimerisation begünstigen. Andererseits läßt sich eine sehr kleine Radikalkonzentration nur in unerwünscht kleiner Ausbeute ("Primär-Quantenausbeute") erzeugen. Wenn man die (End-)Quantenausbeute Φ als gewünschte Moleküle/verbrauchte Photonen definiert, wird Φ höchstens in Größenordnung 10^{-3} - 10^{-4} liegen. Deshalb ist die Telomerisation bei niedrigen Drücken nicht befriedigend. Dagegen wird bei der stoßdominierten Anregung die absorbierte Energie auf alle Moleküle verteilt. Die Temperatur ist auch lange nach dem Laserpuls noch hoch; die Radikale entstehen mit Verzögerung und langsamer, so daß ihre Dimerisation nicht mit der Anlagerung an C_2F_4 konkurrieren kann.

8. AUSBLICK

Die bisher bei unseren Experimenten erreichte beste Quantenausbeute Φ ist 0.21 umgesetzte CF_3I Moleküle/absorbiertes Photon bei einer Selektivität $C^*/(\text{CF}_3\text{I})_{\text{u}} = \text{Telomere/umgesetzte CF}_3\text{I} \approx 0.80$ oder $\Phi = 0.34$ bei $C^*/(\text{CF}_3\text{I})_{\text{u}} \approx 0.60$. Diese Zahlen sind zwar schon weit besser als frühere Ergebnisse. Doch könnten noch erheblich bessere Φ erreicht werden. Das Schlüsselproblem ist es, die Zündschwelle $\Delta H' \geq Q'$ zu erreichen.

Die Messungen und Rechnungen des Wärmeverlusts Q' und der Freisetzung der Reaktionsenthalpie $\Delta H'$ haben gezeigt, daß die Zündschwelle bei der Temperatur $T \geq 1000 \text{ K}$ und dem Gesamtdruck $P_t \geq 900 \text{ mbar}$ bei $P(\text{CF}_3\text{I})/P(\text{C}_2\text{F}_4) = 1/2$ liegt. Warum wurde diese Schwelle in unseren Experimenten nicht erreicht? Das Problem lag darin, daß bei solchen Drücken und bei unseren Wellenlängen die Bestrahlungstiefe und das entsprechende Volumen so klein sind, daß $\Delta H'$ nicht groß genug ist, um Q' zu kompensieren. Man kann auch sagen, daß die dünne aufgeheizte Schicht ein Oberflächen- zu Volumenverhältnis hat, das die Wärmeableitung Q' begünstigt. Z.B., war bei Bestrahlung von 9P28 oder 9P40 die Bestrahlungstiefe etwa 3 mm bei $P_t = 900 \text{ mbar}$ und 0.7 mm bei $P_t = 3.6 \text{ bar}$. Offenbar sollte man bei höheren Drücken Wellenlängen mit kleinerem Absorptionsquerschnitt wählen, damit die Eindringtiefe wieder mindestens so groß wie der Zelldurchmesser wird. Aber dann ist eine höhere Laserenergiedichte notwendig, um die Temperatur für Auslösung der Reaktion erreichen zu können. Jedoch muß die Laserenergiedichte unter der Beschädigungsgrenze für das Fenster (ungefähr 5 J/cm^2 bei unseren Pulslängen) bleiben. Wenn die Laserenergiedichte zu klein ist, bleibt die Temperatur zu niedrig, als daß die Reaktion ausgelöst werden kann.

Um die Zündschwelle trotzdem zu erreichen, gibt es drei Möglichkeiten:

1. Man kann ein geeignetes Reaktionssystem suchen, das eine höhere Reaktionsenthalpie freisetzen kann und oder eine niedrigere Temperaturschwelle für Reaktion hat. Die richtige Absorptionswahrscheinlichkeit läßt sich meistens einstellen durch Wahl einer passenden Wellenlänge

oder durch Zusatz eines inerten Absorbers in kleiner Konzentration.

2. Man arbeitet ohne Fenster, wobei das absorbierende Gas nur in den intensiven Teil des konvergenten Laserstrahls zugegeben wird, während der (die) nicht absorbierende(n) Reaktionspartner (bei gleichem Druck) den Rest des bestrahlten Volumens ausfüllen können.

3. Die Energiedichte, mit der ein Fenster belastbar ist, wächst mit der Wurzel der Pulslänge. Nimmt man statt unserer Pulse (100 ns Einschwingspitze mit 3 μ Schwanz) solche mit etwa 1 ms Länge, dann könnte man die Fenster mehr als 10 mal stärker belasten. Man könnte um den gleichen Faktor mehr Moleküle anregen, d.h. die entsprechend größere Eindringtiefe erreichen. Das wäre dann weit jenseits unserer Zündschwelle. Während 1 ms wäre der Verlust durch Wärmeleitung noch unbedeutend. CO₂-Laser-Puls mit 1 ms länge (100 μ s bis Dauerlicht) werden häufig bei der Materialbearbeitung verwendet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N.Gottfried, W.Kaiser, M.Braun, W.Fuß and K.L.Kompa, *Che.Phys. Lett.* 110, 335, (1984)
- [2] a) D.Bäuerle, "Laser Processing and Dianostics", Springer Series in chemical physics 39, ed.by D.Bäuerle, 166, (1984)
b) H.Schröder, I.Gianninoni, D.Masci and K.L.Kompa, "Laser Processing and Dianotics", Springer Series in chemical physics 39, ed. by D.Bäuerle, 257, (1984)
- [3] a) V.S.Letokhov and C.B.Moore, in " Chemical and Biochemical Applications of Lasers ", ed. by C.B.Moore, (Academic Press. INC. London), Vol.3, 1, (1977)
b) C.D'Ambrosio, W.Fuß, K.L.Kompa and W.E.Schmid, *Spectrochim. Acta*, 43A, 189-191, (1987)
- [4] J.Wolfrum, *Laser Chem.* Vol.6 125-147, (1986)
- [5] Zhang Yunwu, W.Fuß, K.L.Kompa and F.Rebentrost, *Laser.Chem.* 5, 257-273, (1985)
- [6] Charles M.Starks, "Free radical telomerization", Academic press, Inc., New York, (1974)
- [7] V.N.Bagratashvili, M.V.Kuzmin and, V.S.Letokhov, *J.Phys.Chem.* 88, 5780-5786, (1984)
- [8] E.E.Lewis and M.A.Naylor, *J.Amer.Chem.Soc.*, 69, 1968, (1947)
- [9] a) W.Fuß, *Spect.Acta*, 38A, 8, 829, (1982)
b) W.F.Edgell and C.E.May, *J.Chem.Phys.* 20, 1822, (1952)
c) E.K.Plyler and N.Acquista, *J.Res.NBS* 48,92, (1952)
d) P.R.McGee, F.F.Cleveland, A.G.Meister, C.E.Decker and S.I.Miller *J.Chem.Phys.* 21, 242, (1953)
e) L.H.Ngai and R.H.Mann, *J.Mol.Spectry.* 38, 322, (1971)
- [10] a) J.R.Nielsen, H.H.Classen and D.C.Smith, *J.Chem.Phys.* 18, 812, (1950)
b) A.Monfiles and J.Duchesne, *J.Chem.Phys.* 18, 1415, (1950)
c) D.E.Mann, N.Acquista and E.K.Plyler, *J.Res.NBS* 52, 67, (1954), RP2474
- [11] W.Fuß, Gong Mengxiong, K.L.Kompa and Zhang Linyang, *Spect.Acta*, 43A, 2, 193, (1986)

- [12] a) H.C.Low, J.M.Tedder and J.C.Walton, J.S.C.Faraday Trans.I,72, 1300, (1976)
b) J.N.Cape, A.C.Greig, J.M.Tedder and J.C.Walton, J.C.S.Faraday I, 71, 592, (1975)
- [13] A.S.Rodgers, " Fluorine containing free radicals, kinetics and dynamics of reactions " ed. by J.W.Root, 296-313, (1978)
- [14] E.N.Okafo and J.H.Buss, J.Chem.Phys. 29, 546, (1958)
- [15] J.G.Amphlett and E.Whittle, Trans.Faraday Soc. 62, 1662, (1966)
- [16] G.A.Skorobogatov, V.G.Seleznev and O.N.Slesar, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 231, 1292, (1976)
- [17] R.J.Gordon, Chem.Phys.Lett. 22, 107, (1973)
- [18] G.E.Owen, Jr., J.M.Pearson and M.Szwarc, Trans.Faraday Soc. 61, 1722, (1965)
- [19] J.M.Tedder, J.C.Walton and K.D.R.Winton, J.C.S.Faraday Trans. I, 68, 160, (1972)
- [20] F.W.Dably, J.Chem.Phys. 41, 2297, (1964)
- [21] " Handbook of Bimolecular and Trimolecular Gas Reactions ", ed. by J.A.Kerr, CRS Press, Inc. 39, (1981)
- [22] J.M.Tedder, Progr.React.Kinet. 4, 37, (1967)
- [23] G.S.Laurence, Trans.Faraday Soc. 63, 1155, (1967)
- [24] K.Boyd, G.W.Owns, J.S.Gow and C.Horrex, J.Phys.Chem. 67, 719, (1963)
- [25] P.B.Ayscough, J.Chem.Phys. 24, 944, (1956)
- [26] R.Hiatt and S.W.Benson, Int.J.Chem.Kinetics, 4, 479, (1972)
- [27] G.A.Chamberlain and E.Whittle, J.Chem.Soc.Faraday Trans. I, 68, 96, (1972)
- [28] W.J.R.Tyerman, Trans. Faraday Soc. 65, 1188, (1969)
- [29] a) " JANAF Thermochemical Tables " 2nd, ed. by D.R.Stull et al. Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards, Washington D.C., NSRDS-NBS-37, June (1971)
b) " JANAF Thermochemical Tables " Dow Chemical Co. Midland, Michigan (1960-1966), (1970)
- [30] D.R.Herschbach, H.S.Johnston, K.S.Pitzer and R.E.Powell, J.Chem. Phy. Vol.25, 4, 736, (1956)
- [31] E.C.Wu and A.S.Rodgers, J.Amer.Chem.Soc. 98, 6112, (1976)
- [32] E.Eckert, " Wärme und Stoffaustausch ", (1966)

- [33] U.Grigull and H.Sandner, " Wärmeleitung ", Springer Verlag, (1986)
- [34] James Suces, " Heat Tranfer ", Simon & Schuster, Inc. (1975)
- [35] D.S.Ashton, A.F.Mackay, J.M.Tedder, D.C.Tipney, J.C.Walton
J.C.S.Chem.Comm. 496, (1973)
- [36] R.V.Ambartzumian and V.S.Letokhov, in " Chemical and Biochemical
Applications of Lasers ", ed. by C.B.Moore, (Academic Press. INC.
London), Vol.3, 253, (1977)
- [37] V.N.Bagratashvili, V.S.Doljikov, V.S.Letokhov and E.A.Ryabov
Appl.Phys. 20, 231-235, (1979); in " Laser-induced Processes in
Molecules ", ed. by K.L.Kompa and S.D.Smith, Springer Series in
Chem.Phys. 6, 179-185, (1979)
- [38] N.Bloembergen, Opt.Comm. 15, 416, (1975)
- [39] W.Fuß, J.Phys.Chem., 86, 5, 731, (1982)
- [40] Å.Ben-Shaul, Y.Haas, K.L.Kompa and R.D.Levine, " Lasers and che-
mical change ", Springer Series in Chem.Phys. 10, 15, (1981)

Veröffentlichungen und Vorträge, die im
Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.

W.Fuß, Gong Mengxiong, K.L.Kompa and Zhang Linyang,
Spectrochim.Acta, 43A, 193, (1987)

IR-Laserchemistry Symp., Liblice bei Prag, Sept. 1986

"CO₂ Laser induced Telomerisation of CF₃I + C₂H₄ "

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

Herrn Prof.Dr.K.L.Kompa für Anregung und Unterstützung der Arbeit und die Möglichkeit, sie in seiner Abteilung "Laserchemie" am Max-Planck-Institut für Quantenoptik durchzuführen.

Herrn Dr.W.Fuß für die Betreuung und hilfreiche Diskussionen, die diese Arbeit sehr beeinflußt haben. Ich danke ihm auch für das durchlesen und korrigieren des Manuskripts.

Herrn Dr.F.Rebentrost und Herrn Dr.W.Schmid für die Hilfe bei der Rechnungen mit Computer.

Den Herrn J.Hartmann, W.Frisch, A.Raufer und F.Aigner für technische Unterstützung und die Hilfe bei Computer-Technik.

Meinen Doktoranden-Kollegen F.kaspar, Ch.Müller, J.Ortner und H.Reiner für die Diskussionen und die Hilfe bei Verbesserung meiner Fähigkeit, Deutsch auszusprechen.

Frau J.Pfister für die schnelle und exakte Anfertigung der Tuschezeichnungen.

Allen Mitarbeitern der Abteilung "Laserchemie" für ein gutes Klima während der gesamten Arbeitsdauer.

Der chinesische Acadimie und Der Universität für Wissenschaft und Technik von China für die Unterstützung für meine Doktorarbeit.

Meiner Frau und meinen Kindern für ihre Geduld und Verständnis.

Alle Genannten haben mich bei Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit sehr unterstützt.

Lebenslauf

1. Name: Mengxiong Gong
2. Geschlecht: männlich
3. Geburtsdatum: 9. Oktober, 1946
4. Geburtsort: Fujan, V.R.China
5. Staatsangehörigkeit: Volksrepublik China
6. Familienstand: verheiratet
7. Eltern: Wunbin Gong

Huanyen Li

8. Ausbildungen und Erfahrungen

- 1957.7 - 1963.7 Schuler, Ho Shan Mittelschule
- 1963.8 - 1968.11 Student, Fachabteilung für Chemische Physik, Fakultät für Moderne Chemie, Universität für Wissenschaft und Technik von China (UWTC) in Peking
- 1968.12 - 1978.9 Techniker, die dritte Mechanische Fabrik von Ministerium für Petroleum Industrie. (wegen der Kulturrevolution die absolvierten Studenten könnten keine geeigneten Berufe ausüben)
- 1978.10 - 1981.11 Aspirant für Magister, Fachabteilung für Chemische Physik, Fakultät für Moderne Chemie, UWTC.
- 1981.12 - 1984.4 Lehrer in Fachabteilung für Chemische Physik, Fakultät für Moderne Chemie, UWTC.
- 1984.5 - 1985.11 Teilnehmer, das 20sten internationale Seminar für Chemische Engineering and Physikalische Chemie an der Universität Karlsruhe in Bundesrepublik Deutschland.
- 1985.12 - 1989.2 Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München and Max-Planck- Institut für Quantenoptik in B.R.D.

